

탄소나노튜브 페이스트 접합에 의한 탄소계 복합저항체의 전기적 특성

이선우¹ , 김은민²

¹ 인하공업전문대학 전기공학과

² 서울대학교 미래혁신연구원

Electrical Properties of Carbon-Based Hybrid Resistor Bonded with Carbon Nanotube Paste

Sunwoo Lee¹ and Eun Min Kim²

¹ Department of Electrical Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

² Future Innovation Institute, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

(Received May 18, 2023; Revised July 6, 2023; Accepted July 7, 2023)

Abstract: A carbon-based hybrid resistor was fabricated using carbon nanotube (CNT) paste as an adhesive layer to establish electrically continuous ohmic contacts between CNT sheets and different CNT sheet or copper based metal alloy plates, and its electrical properties were evaluated. CNT sheets were fabricated using vacuum filtration with a CNT solution dispersed in isopropyl alcohol (IPA) solvent. The electrical characteristics of these carbon-based hybrid resistors were investigated. The CNT paste fulfilled the requirements for forming ohmic contacts between CNT sheets and metal alloy plates, which was attributed to the lowest work function difference and excellent wettability at the interface.

Keywords: Hybrid resistor, Carbon nanotube (CNT), CNT paste, Work function, Wettability

1. 서론

신재생 에너지와 배터리에 대한 수요가 증가함에 따라, 직류 전력의 전송, 저장, 및 활용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [1]. 직류 전력을 활용하는 환경에서는 전력의 감지 및 제어에 관한 방법이 기존의 교류 전력을 활용하는 환경에서와는 다른 부분이 많이 발생하게 된다. 전력량은 일정한 전압 조건에서 전류량을 검출하여 검출할 수 있

다. 교류 환경에서는 시간적으로 변하는 자기장의 변화량을 검출하여 전류의 크기를 검출하는 원리를 활용하는 로고스키 코일(Rogowski coil)이 일반적으로 널리 사용되어 왔다 [2]. 교류의 위상 변화에 의한 자기장의 시간적인 변화가 존재하는 교류에서는 로고스키 코일의 사용이 가능하지만, 일정한 전류를 유지하는 직류에서는 자기장의 변화가 없기 때문에 사용이 불가능하다. 따라서 직류 전류를 검출하기 위해서는 다른 검출 방법이 필요하며, 션트 저항(shunt resistor)을 직렬로 연결하여 션트 저항에서 발생하는 전압 강하로부터 전류를 검출하는 방법이 사용될 수 있다 [3]. 그러나 션트 저항에 의한 전압 강하를 최소화하기 위해 션트 저항은 금속 재질의 저항체를 사용하기 때문에, 사용 중 발생하는 온도에 의해 저항이 증가하여 검출에

✉ Eun Min Kim; mcag9@snu.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오차를 발생시키는 단점을 가지고 있다 [4]. 따라서 전류 검출의 정확도를 높이기 위해서는 온도 변화에 의한 저항의 변화율, 즉 저항온도계수(temperature coefficient of resistance, TCR)를 낮출 필요가 있다. 지금까지는 TCR을 낮추기 위해, 낮은 저항과 높은 TCR을 가지는 구리(Cu)에 높은 저항과 낮은 TCR을 가지는 망간(Mn)을 섞어서 합금을 형성함으로써 낮은 저항과 낮은 TCR을 가지게 하여 사용하고 있지만, 이 방법으로도 TCR을 완전하게 제거하는 것은 불가능하다 [5]. 상용화되어 사용되고 있는 셉트 저항은 대략 50 ppm/°C 정도의 TCR을 가지고 있으며, 이로 인한 전류 검출의 오차가 지속적으로 발생하고 있다 [6]. 이와 같은 저항 변화 요인에 대한 저항의 고정성을 확보하기 위한 소재로 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 적용이 검토되고 있다 [7,8].

CNT는 탄소 원자가 강한 공유결합으로 구성되어 있는 1차원 구조를 가지고 있기 때문에, 전기전지(electromigration)에 대한 내성이 크고 기계적인 강도가 우수하여, 전기적인 전도성뿐만 아니라 허용전류량 측면에서도 매우 우수한 재료이다 [9,10]. 또한, CNT는 합성되는 과정에서 정해지는 손대칭성(chirality)에 의해 반도체성 CNT와 금속성 CNT가 각각 2/3와 1/3의 비율로 만들어지며, CNT를 저항체로 사용하는 경우, 2/3의 비율을 점유하는 반도체성 CNT에 의해 음(negative)의 TCR 특성을 나타낸다 [11-13]. 따라서 CNT를 양(positive)의 TCR 특성을 가지는 금속 합금과 하이브리드 형태로 구성하여 저항체를 제작함으로써, TCR이 0에 가까운 저항체의 제작이 가능해질 것으로 기대할 수 있다.

이와 같이 합금 저항체와 CNT 저항체의 하이브리드 저항체를 제작하기 위해서는 합금과 CNT 사이의 저항성 접합 기술이 필요하다. CNT 시트를 합금 플레이트와 접합하는 경우에는 저항성 접합을 구현하여 접합면에서의 전압 강하를 발생시키는 접촉저항을 최소화하여야 한다 [14]. 이종 재료 사이에서 발생하는 접촉저항은 두 물질 사이의 일함수 차이와 물리적인 접촉 상태에 영향을 받는다 [15]. 첫 번째로, 이종 재료의 일함수 차이는 접합면에서 전위장벽을 형성하여 전자의 이동을 제한하기 때문에, 시스템 설계 당시의 전압보다 큰 전압이 필요하게 되어 시스템의 운영이 예측 불가능한 상태가 되며 전력의 손실도 커지게 된다. 두 번째로, 이종 재료 사이의 접합면의 물리적인 접합 상태는 접촉 면적과 계면에서의 절연물의 형성을 의미하며, 접합계면에서 접촉면적이 작을수록 접촉저항이 커지며 접촉면 사이의 빈 공간에 공기나 산화물 등의 절연물이 형성되어 접촉저항을 크게 하는 원인이 된다.

본 논문에서는 CNT 시트와 합금 플레이트를 적층 및 접

합하여 하이브리드 형태의 저항체를 제작하는 데 필요한 공정인 적층 공정에 사용하는 도전성 접합 물질로서의 CNT 페이스트의 전기적인 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

CNT 시트는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)에 분산된 CNT 용액을 이용하여 진공여과법(vacuum filtration method)으로 제작하였다. 진공여과 공정은 CNT 분산 용액을 교반기(stirrer)를 이용하여 상온에서 30분간 교반한 후에, 500 mbar의 압력으로 여과하였다. 진공여과의 공정시간은 진공도와 CNT 용액의 양에 따라 달라지며, 본 실험에 사용한 압력에서는 40 mL의 CNT 용액을 처리하는 데 2시간 정도 소요되었다. 이렇게 만들어진 필름을 건조한 후에 여과지(membrane filter)로부터 CNT 시트를 박리하였다. CNT 시트 샘플의 크기는 15 W 정격 전력을 가지는 셉트 저항의 표준 크기인 30×30 mm²의 크기로 준비하였다 [14]. CNT 시트의 적층에 의한 전기적인 특성을 평가하기 위해, CNT 시트 사이의 접합 재료로서 CNT 페이스트와 Ag 페이스트를 사용하였으며, CNT 페이스트는 CNT 용액과 폴리머 바인더를 혼합하여 초음파 처리를 통해 분산한 후에, 핫 플레이트 위에서 80°C로 가열하면서 교반하여 용매를 증발시킴으로써 용액의 점도를 확보하였다. CNT 시트와 CNT 페이스트의 제작과정을 그림 1(a)와 (b)에 각각 나타내었다.

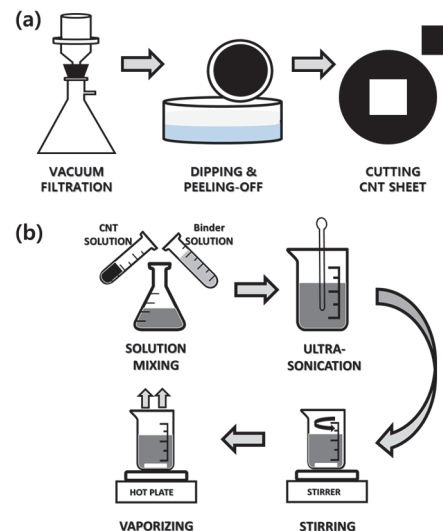


Fig. 1. Schematics of the (a) CNT sheet and (b) CNT paste fabrication processes.

본 연구에서는 구리, 망간, 그리고 니켈(Ni)의 합금으로 제작된 합금 플레이트를 사용하였으며, 합금은 선트 표준 금속으로 사용되는 Cu-12wt%Mn-2wt%Ni 합금을 진공 용융로에서 용융, 잉곳 형태로 제조하였고 이후 분산화 열처리와 상하부 편석 제거를 통해 농도를 조정하고 압연 공정을 이용하여 두께 2 mm의 판재 형태로 제작하였다.

그리고 각 합금은 에너지 분산 X선 분석(energy dispersive X-ray analysis, EDX)을 수행하여 합금 플레이트의 조성을 조사하였다. 그리고, 본 연구에서 제작된 CNT 시트의 표면상태를 확인하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 분석하였다.

CNT 시트의 적층에 의한 전기적인 특성을 평가하기 위해, CNT 시트 사이의 접합 재료로서 CNT 페이스트와 Ag 페이스트를 사용하였으며, 마지막으로 CNT 시트와 접합 재료를 이용하여 적층된 CNT 시트의 전기적인 특성을 평가하기 위해 저항을 측정하였다.

실험 간 전력원으로 사용된 파워 서플라이 전류는 ICE60115-4에 정의된 DC 정 전류에서 모든 시험 간 변동 전압을 800 V까지 상승이 가능한 전류원을 사용하였다. 실험은 파워 서플라이 Power-soft사 800/8000, 오실로스코프 Tektronix사 DPO 3022, 저항계측기 Hiyoki사 3,227 mΩ Hitester 저저항 계측기를 사용하여 오차를 최소화하기 위한 4단자식 측정방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 진공여과법으로 제작한 CNT 시트 표면의 SEM 이미지를 그림 2에 나타내었으며, CNT가 잘 분산되어 연속적인 네트워크를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 그림 2 내부의 확대한 이미지로부터 CNT 시트를 구성하고 있는 CNT가 약 10 nm의 직경을 가지는 것을 알 수 있다.

그림 3에는 본 연구에서 사용된 합금 플레이트의 EDX 측정 결과를 통해 합금 조성을 분석한 결과를 나타내었다. 그림 3 내부의 이미지는 SEM을 통한 EDX 분석 포인트를 나타내며, 그림 3의 오른쪽 상부의 데이터는 Cu, Mn, 그리고 Ni의 조성비를 중량비(84.60%:11.62%:3.78%)와 원자량비(82.84%:13.16%:4.01%)의 항목으로 나타내었다.

이상과 같은 방법으로 제작된 CNT 시트, 합금 플레이트, 그리고 페이스트의 유무와 종류를 달리하여 적층 및 접합한 하이브리드 저항체의 전기적 특성을 특정하여 페이스트의 영향을 평가하였다. 먼저, CNT 시트와 합금 플레

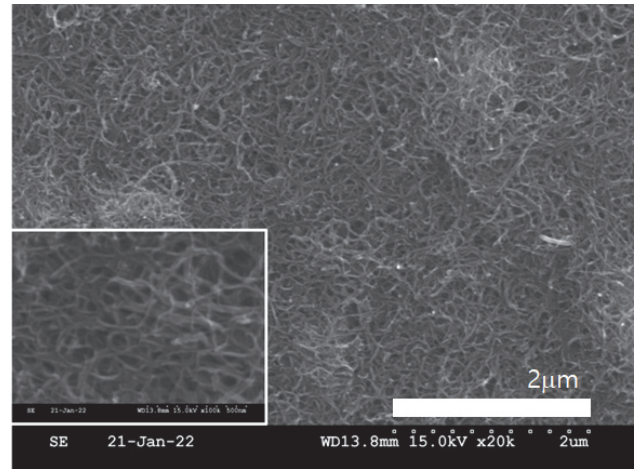


Fig. 2. Surface SEM image of the CNT sheet fabricated in this work; inset shows magnified image.

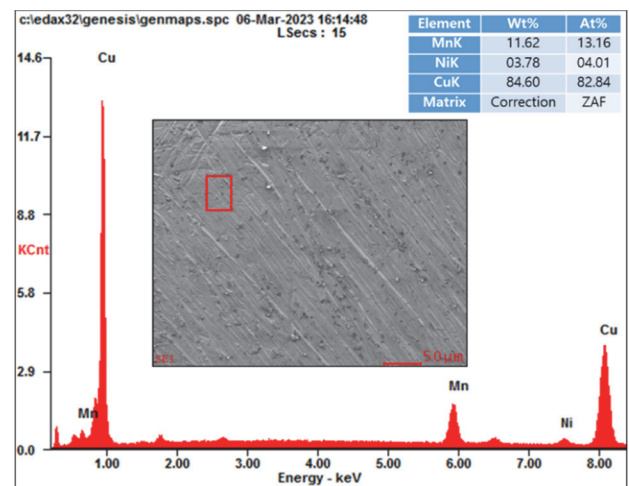


Fig. 3. EDX result of the metal alloy plate; insets show weight and atomic composition and image of detecting point taken by SEM.

트의 저항을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)에 나타낸 것과 같이, CNT 시트는 4.57 Ω의 평균과 0.28 Ω의 편차를 가지는 저항값을 나타내었다. 그림 4(b)에 나타낸 것과 같이, 합금 플레이트는 0.13 mΩ의 평균과 0.023 mΩ의 편차를 가지는 저항값을 나타내었다.

그림 5에는 페이스트의 영향을 평가하기 위해 적층 구조에서의 저항을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 적층구조에서 페이스트는 상하층을 접합하는 역할을 하며, 전기적으로 연속적인 저항성 접합을 형성하고 물리적으로 강한 접합을 형성한다. 위에서 언급하였듯이, 이종재료의 접합에서 저항성 접합을 형성하기 위해서는 일함수의 차이를

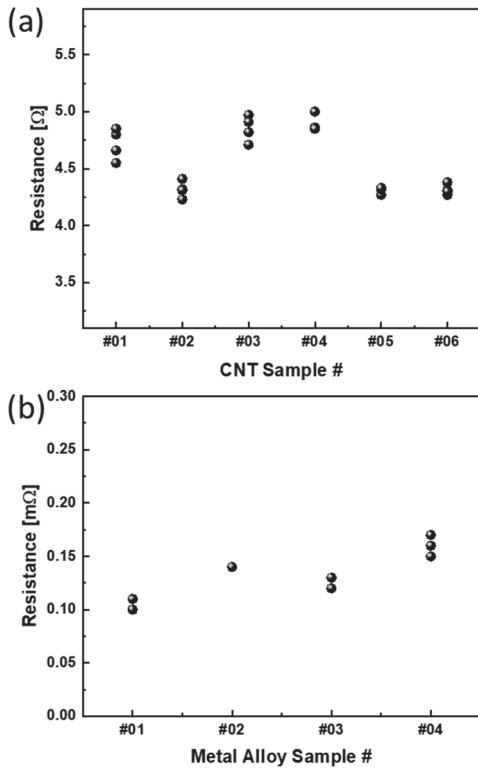


Fig. 4. Electrical resistances measured from (a) the CNT sheets and (b) the metal alloy plates.

작게하고 양호한 물리적인 접촉 상태를 형성하여야 한다. 이 두 가지의 요구조건을 모두 만족시키기 위해 용액 상태의 일함수가 큰 물질을 페이스트 재료로 사용해야 한다. CNT는 약 5 eV의 매우 큰 일함수를 가지고 있기 때문에 [15], 본 연구에서는 CNT 페이스트를 최적의 물질로 선택하였으며, 비교군으로 사용하기 위해 실버 페이스트에 대해서도 평가를 진행하였다. 적층 구조는 CNT 시트 위에 CNT 시트를 적층하는 구조와 합금 플레이트 위에 CNT 시트를 적층하는 구조에 대해 평가를 진행하였으며, 페이스트를 사용하지 않는 단순 적층 구조, 그리고 페이스트로써 CNT 페이스트와 실버 페이스트를 사용하는 적층 구조에 대해 평가하였다. 본 연구에 사용된 적층 구조를 표 1에 나타내었다.

그림 5는 하이브리드 저항체 구조에서 페이스트층이 저항에 미치는 영향을 나타낸다. 페이스트층은 상하부 층 사이의 접합용으로 사용되었으며, 전기적으로 연속적인 저항성 접합의 역할과 함께 물리적으로 강한 접착력을 제공하는 역할을 수행한다. CNT paste가 이와 같은 요구조건을 만족하는지를 평가하기 위해 실버 페이스트가 비교군으로 사용되었다.

Table 1. Description of the stack structures.

Stack structure	Bonding material (Paste)	Note (Sample number)
CNT sheet / CNT sheet	None	CNT#01 and CNT#02
	CNT paste	CNT#01 and CNT#02
	Silver paste	CNT#03 and CNT#04
CNT sheet / Metal alloy plate	None	CNT#05 and MA#01
	CNT paste	CNT#05 and MA#01
	Silver paste	CNT#06 and MA#02

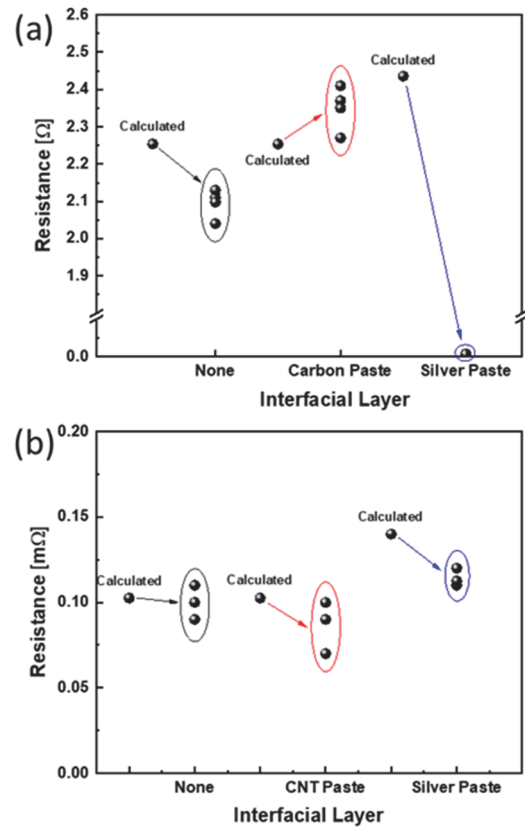


Fig. 5. Electrical resistances measured from the stack structures of (a) the CNT sheet on the CNT sheet and (b) the CNT sheet on the metal alloy plates.

그림 5(a)에 페이스트의 종류와 유무에 따른 CNT sheet와 CNT sheet 적층 구조의 샘플에서 측정된 저항값을 이론적인 계산값과 함께 나타내었다. CNT paste를 사용하여 접합한 적층 구조에서 측정된 저항값은 페이스트를 사용하지 않는 단순적층 구조에서의 측정값과 이론적인 계산값 식 (1)과 유사한 결과를 나타내었다.

$$\text{Parallel Resistance Value} = \frac{R_1 \times R_2}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

그러나 실버 페이스트를 사용하여 접합한 적층 구조에서 측정된 저항값(6.18 mΩ)은 측정값이 계산값(2.44 Ω)보다 3 order나 낮은 값을 나타내었다. 실버 페이스트는 금속성을 나타내며 CNT sheet보다 매우 낮은 저항값을 가지기 때문에, CNT sheet/silver paste/CNT sheet 구조에서는 거의 대부분의 전류는 실버 페이스트층을 통해 흐르게 된다. 따라서 실버 페이스트는 CNT sheet와 CNT sheet 사이의 적층에서는 페이스트로서 사용이 적절하지 않다고 판단된다. 그러므로 CNT sheet와 CNT sheet 사이의 적층에서는 CNT paste가 가장 적절한 저항성 접합용 페이스트로 사용 가능할 것으로 기대된다. 그림 5(b)에 나타낸 것과 같이, 합금 플레이트 위에 적층된 CNT sheet 구조에서 측정된 저항값은 접합에 사용된 페이스트의 유무와 종류에 상관없이 계산값과 매우 유사한 값을 나타내고 있다. 결과적으로, CNT paste는 CNT sheet 사이에서의 적층이나 CNT sheet와 합금 플레이트 사이의 적층에서나 모두 유용한 것으로 판단된다. 그러나 실버 페이스트는 CNT sheet와 합금 플레이트 사이의 적층에서만 유용한 것으로 판단된다.

그림 6은 접합 페이스트 종류에 따른 저항온도계수를 측정된 결과 값을 나타내었다. 실험은 저항을 평가한 방법과 동일한 구조로 제작한 망가닌 합금 플레이트 위에 CNT 시트를 적층하는 구조에 대해 평가를 진행하였으며, 페이스트를 사용하지 않는 단순 물리적 적층 구조, 그리고 페이스트로서 CNT 페이스트와 실버 페이스트를 사용하는 적층 구조에 대해 평가하였다.

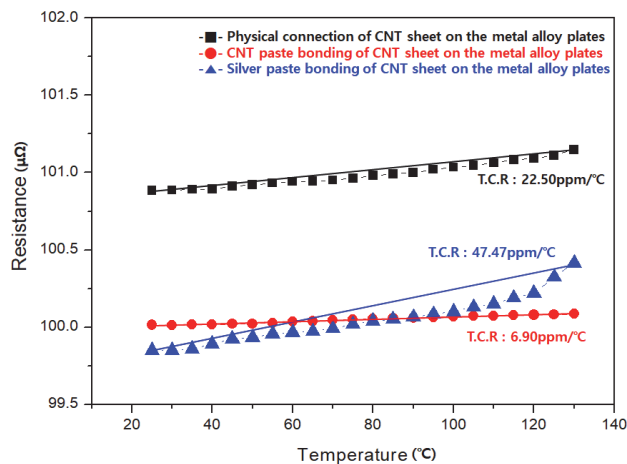


Fig. 6. T.C.R. measured from the stack structures of the CNT sheet on the CNT on the metal alloy plates.

그림 6의 실험 결과로부터 망가닌 합금과 CNT 적층 사이에 금속성의 은 페이스트를 구성한 경우 저항이 상대적으로 낮아지는 것을 확인할 수 있지만 온도 상승에 따라 저항치가 상승하는 금속의 저항온도계수 특성이 강하게 나타나 부하에 대한 열 안정성이 상대적으로 낮은 것으로 확인된다. 반면 CNT 페이스트를 이종소재 접합 소재로 사용할 경우 온도 상승에 따라 6.90 ppm/°C의 저항 변화만이 발생하여 열안정성이 실험군 중 가장 우수한 것으로 확인할 수 있으며, 이는 CNT 시트와 합금 플레이트 사이의 적층에서 CNT 페이스트가 열 안정성에 유용한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 열안정성이 우수한 저항체를 제작하기 위해 CNT 시트와 합금 플레이트를 적층 및 접합하여 하이브리드 형태의 저항체를 제작하기 위해 필요한 접합 페이스트로서 CNT 페이스트의 적용에 대하여 고찰하였다.

CNT 시트와 CNT 시트 사이의 적층에 silver 페이스트를 사용한 경우에는 silver 페이스트가 제3의 도전층 역할을 새로운 conduction path가 형성되기 때문에, 합성 저항이 이론적인 계산값과는 매우 큰 차이를 나타내게 되어 저항성 접합의 형성을 위한 페이스트로서는 부적합한 것을 알 수 있었다. CNT 시트와 CNT 시트의 적층에서는 CNT 페이스트만이 저항성 접합을 위한 페이스트로 적용 가능하며, CNT 시트와 합금 플레이트의 적층에서는 CNT 페이스트는 물론이고 silver 페이스트 역시 저항성 접합을 위한 페이스트로 적용 가능하다는 것을 알 수 있다.

결과적으로, CNT 페이스트는 CNT 시트와 합금 플레이트 사이의 접합에서 저항성 접합을 형성하기 위한 조건인 최소 일함수 차이와 우수한 젖음성을 모두 만족시키는 우수한 재료라고 판단된다.

ORCID

Sunwoo Lee

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

감사의 글

이 논문은 한국전력공사 전력연구원의 지원[과제번호: R21X001-7]에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] K. W. Park, *Journal of the Electric World / Monthly Magazine*, Special Issues, **3**, 63 (2014).
- [2] Y. J. Lee, J. S. Youn, S. C. Cho, and S. Y. Noh, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 201 (2020).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.3.201>
- [3] E. M. Kim, M. R. Son, and C. Y. Kang, *Trans. Korean Inst. Electr. Eng.*, **67**, 1055 (2018).
doi: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2018.67.8.1055>
- [4] J. D. Choi, *Trans. Korean Inst. Power Electron.*, **10**, 403 (2005).
UCI: G704-000449.2005.10.4.008
- [5] F. Zandman, P. R. Simon, and J. Szwarc, *Resistor Theory and Technology* (SciTech Publishing, Raleigh, NC, USA, 2002), p. 52.
- [6] S. Lee, E. M. Kim, and Y. Lim, *Sci. Rep.*, **9**, 7763 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44182-7>
- [7] Y. Lim, E. M. Kim, S. W. Lee, J. R. Ahn, and S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 219 (2019).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.3.219>
- [8] F. Galliana, P. P. Capra, and E. Gasparotto, *Measurement*, **46**, 1630 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2012.11.031>
- [9] S. Yarlagadda, T. T. Hartley, and I. Husain, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **49**, 2720 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1109/TIA.2013.2264794>
- [10] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, and M. Terrones, *Nano Lett.*, **8**, 2773 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1021/nl801316d>
- [11] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
doi: <https://doi.org/10.1038/34145>
- [12] M. Menon and D. Srivastava, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4453>
- [13] J. Zhao, J. Han, and J. P. Lu, *Phys. Rev. B*, **65**, 193401 (2002).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.193401>
- [14] S. C. Lim, J. H. Jang, D. J. Bae, G. H. Han, S. Lee, I. S. Yeo, and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 264103 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3255016>
- [15] J. H. Jang, Z. J. Wang, J. G. Kouong, G. Y. Gu, J. M. Park, W. I. Lee, and J. K. Park, *J. Adhesion Interface*, **10**, 90 (2009).