

열 증착법으로 제조된 CNT/Al/Cu 복합 파이버의 전기적 특성

김종석, 신백균 

인하대학교 전기공학과

Electrical Properties of CNT/Al/Cu Composite Fiber Deposited by Thermal Vacuum Evaporation

Jong-Seok Kim and Paik-Kyun Shin

Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received December 15, 2020; Revised December 28, 2020; Accepted January 12, 2021)

Abstract: CNT fiber has been in the spotlight as a conductor, but the conductivity of CNT fibers do not match that of CNT. This study reveals that the conductivity of CNT fiber can be improved by depositing Al/Cu through vacuum evaporation. Cu is commonly used for deposition on CNT fibers. But low bonding strength of the interface between CNT and Cu could be a disadvantage. To overcome this, Al was deposited on the CNT fiber for forming aluminum carbide islands to increase the interfacial bonding strength. The conductivity characteristics were improved as the deposition time increased. The resistance was measured as a function of temperature, demonstrating that the temperature coefficient of resistance (TCR) is improved to be 241 ppm/°C in comparison with that of as-received CNT fibers at -1,251 ppm/°C, when the CNT fibers are deposited with Al and Cu, respectively, for 90s and for 540s.

Keywords: Temperature coefficient resistance, Conductivity, Vacuum evaporation, CNT fiber

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 탄도전도(ballistic transport), 적은 표피효과, 초전도체를 초과하는 허용전류(current carrying capacity) 등으로 주목받고 있는 소재이다. 이러한 특성으로 인해 구리(copper, Cu) 대체용 전기도선으로써 잠재적인 응용 가능성에 주목받고 있다. 현재 CNT 파이버(fiber)를 전기 도선으로 적용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 그러나

CNT 파이버는 금속과 비교하여 낮은 전도도 및 높은 저항온도계수(temperature coefficient of resistance, TCR) 특성으로 인해 안정적으로 고온에서 동작이 용이하지 않은 등 전기 도선으로의 적용에 한계가 있다 [2]. 이는 CNT 파이버 제조 시 각각의 CNT의 분자비대칭성(chirality), 직경, 길이 및 벽 개수 조절 상의 불균일에 기인한다. 이를 개선하기 위해 CNT 파이버의 표면 전체에 금속을 코팅하여 CNT 복합 파이버를 제조하여 기존의 CNT 파이버의 전기적 특성을 개선하는 연구들이 진행되고 있다 [3].

특히 CNT/Cu 복합 파이버의 경우, 열전도율 측면에서 금속과 비슷하며 실리콘과 같은 열팽창 계수를 가지고, 허용전류가 순수한 Cu의 100배에 해당하는 것으로 나타났다 [4]. 또한 CNT의 결정학적 구조의 특

✉ Paik-Kyun Shin; shinsensor@inha.ac.kr

성에 의해 CNT 파이버가 전체적으로 음의 TCR 특성을 갖기 때문에 양의 TCR을 갖는 Cu 등의 금속을 코팅하여 낮은 TCR의 실현이 가능하다. 그러나 CNT와 Cu 사이의 계면 결합이 약하며, 이는 계면 저항의 증대와 전기 전도도의 감소 원인이 된다 [5]. 이의 해결 방법으로 Cu와 CNT 간의 계면 에너지를 감소시키기 위해 Ni, Ti, Cr, Al 등의 금속을 중간재(filler)로 사용하면 계면 결합을 증가시킬 수 있다 [6]. 특히 알루미늄(Al) 코팅으로 생성된 적절한 양의 알루미늄 카바이드(aluminum carbide, Al_4C_3)가 계면 결합을 증가시킬 수 있다는 연구 결과가 보고되었다 [7].

위에서 언급한, 금속의 코팅을 위해 스퍼터링을 통한 물리적 증착법의 경우 전기도금 및 무전해도금 등의 습식 공정보다 치밀한 밀도의 막을 형성할 수 있으며 고진공 상태에서 공정이 진행되어 불순물이 적다는 장점이 있다 [8,9]. 물리적 증착법의 하나인 열 진공 증착 또한 고진공 공정으로 인한 불순물 유입이 적은 장점을 가진다. 열진공증착법으로 금속을 CNT 파이버에 코팅하여 전도성을 향상시키고 동시에 낮은 TCR의 실현에 관한 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 열진공증착법으로 CNT와 Cu 계면 에너지를 감소시키고, 전도성이 높고 그리고 낮은 TCR의 실현을 위해 Al을 중간재로 증착하였다. 그리고 그 후 Cu를 증착하여 TCR과 전도도 특성을 개선하고자 하는 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 Si wafer에 수직 정렬되어 제조된 CNT를 방사하여 실(yarn)로 만드는 공정을 통해 제조한 CNT 파이버를 사용하였고 증착 공정은 RND Korea사의 Al 펠렛과 Cu 펠렛을 사용하여 저항가열증착법으로 수행하였으며 해당 진공 증착기는 릴레이를 사용하여 서로 다른 증발체를 한 공정에 증착이 가능한 것에 착안하여 보트 2개를 장입하여 Al 증착 이후 바로 Cu 증착을 하는 in-situ 공정으로 증착하였다.

진공 증착기는 저항가열증착법으로 증발원(boat)에 증발체(pellet)를 장입하고 파워(power)를 높여 가열시켜 증발하는 원리로 증착하였다. 파워를 갑자기 높이면 증발체가 진동하여 보트에서 이탈하거나 증착 두께 및 특성이 좋지 못한 막이 성장하는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 파워를 높이는 단계를 예열 단계/

보트의 발광 단계/펠렛의 젖음성(wetting) 단계/기화 단계/증착 완료 단계로 나누어 증착하였다. 펠렛이 용융된 후, 기화되는 시점은 펠렛이 보트 전체에 퍼져 증발될 때이다. 전원 공급 장치에 표시되는 전압이 상승하는 것에 기인하여 전압 상승 시점에 셔터를 열어 증착 시점을 결정하였다. 진공 증착에 있어 공정 조건은 표 1과 같이하여 실험을 진행하였다 [10].

금속 증착한 CNT fiber의 전기 전도성을 측정하기 위해 마스크(mask)로 전도성 페이스트(silver paste)를 도포하여 전극층을 형성시켰다. 그림 1과 같이 4-단자(4-point probe)법을 이용하여 Keithley 2400 소스미터(source meter)로 저항을 측정하였다. 2 단자법으로 저항을 측정할 경우, 연결 프로브의 저항 및 접촉저항의 값이 더해져 정밀한 저항값의 측정이 어려워진다. 이를 해결하기 위한 방법으로 4-단자법을 사용하면 전류를 흘려주는 양 끝단의 사이에서 병렬로 전압을 측정하게 된다. 그러므로 연결 프로브 및 접촉 저항의 영향 없이 저항값을 측정하고자 하는 위치의 저항을 측정할 수 있다 [11]. 4-단자법으로 측정을 수행하기 위해 4개의 프로브를 일정한 간격으로 배열하여 측정 장치를 제작하였고, 10 μ A 전류를 흘려주면서 CNT 복합 파이버당 5회씩 저항을 측정하고 평균값을 계산하

Table 1. Deposition process condition.

Method	Vacuum evaporation	
Working pressure [Torr]	5×10^{-5}	
Pellet	Al	Cu
Power [W]	240 (120 A \times 2 V)	350 (140 A \times 2.5 V)
Process time [S]	90	180/360/540

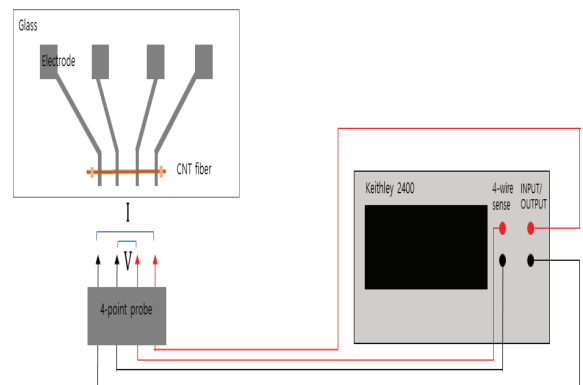


Fig. 1. Equipment for resistance measurement.

였다.

TCR은 25~125°C의 범위에서 PPMS 장비를 사용하여 온도에 따른 저항의 변화를 5회 측정하여 평균값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 시간에 따른 전기적 특성의 양상을 확인하기 위해 CNT 파이버의 금속 증착 이전의 저항을 측정하고, Al만 90 sec(s)간 증착한 복합 섬유의 저항, 90s간 Al 증착한 복합 섬유에 Cu 증착 시간을 180s, 360s, 540s로 달리하여 제조한 샘플의 저항을 측정하였다 [12]. 표 2와 같이 공정 조건은 Al의 경우, 선행 연구를 참고하여 계면 에너지를 감소시켜 CNT 파이버와 Cu의 결합력을 높이기 위해 Al₄C₃의 결정핵이 성장한 섬(island)의 형성을 시도하는 방안을 적용하였다 [6,13]. 제조된 순수 CNT 파이버 및 복합 파이버의 전기전도도 측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 순수 CNT 파이버는 43.92 Ω의 저항 평균값을 나타내었다. Al/Cu가 증착된 #3 CNT 파이버 (Al 90s/Cu 540s 증착한 경우)의 저항 평균값은 2.47 Ω이었으며, Al의 증착 시간을 고정하고 Cu의 증착 시간을 증가시켰을 때 저항이 감소하는 특성을 확인하였다 [14].

전도도 측정에서, CNT 파이버의 직경은 80 μm (Alpha-step법 측정)로 산정하였으며 [15], 전극의 4-단자법에서 전압을 병렬로 측정하는 전극 간의 간격인 1 mm (복합 섬유의 저항 측정 시 길이에 해당)의 값을 토대로 식 (1)을 통해 계산하였다 [16]. 이로써 그림 2(a)의 저항값을 길이와 직경의 변수를 제거하고 보다 직관적으로 전도 특성을 확인할 수 있게 전도도로 환산하여 그림 2(b)에 나타내었다. 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 순수 CNT 파이버의 전도도는 6.79×10⁴ Sm⁻¹, Al/Cu가 증착된 #3 시편의 경우, 1.21×10⁶ Sm⁻¹의 값을 각각 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 Cu 증착 시간이 늘어남에 따라 Cu 증착 두께의 증가가 전도 가능한 캐리어의 증가로 이어진 것으로 볼 수 있다.

$$\rho = L/(\pi \times r \times r \times R) \tag{1}$$

- r : 복합 섬유의 저항 측정 시 반지름
- L : 복합 섬유의 저항 측정 시 길이
- R : 복합 섬유의 저항값

Table 2. Conductivity and resistance characteristics of Al/Cu deposited CNT fiber according to deposition time.

Sample	Process time [S] (Al/Cu)	Resistance [Ω]	Conductivity [Sm ⁻¹]
As-received fiber	-	43.92	6.79×10 ⁴
Only Al deposited	90	25.97	1.15×10 ⁵
Al/Cu deposited #1	90/180	15.90	1.87×10 ⁵
Al/Cu deposited #2	90/360	7.38	4.05×10 ⁵
Al/Cu deposited #3	90/540	2.47	1.21×10 ⁶

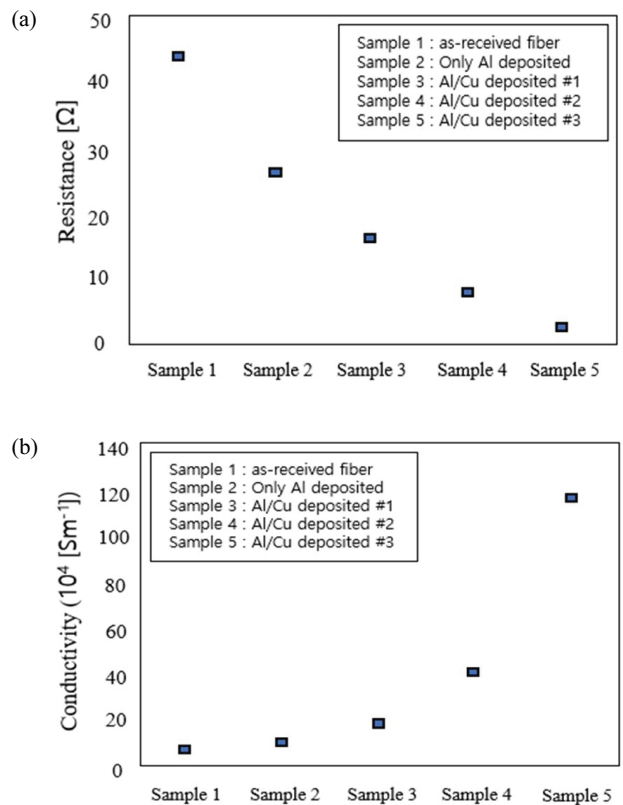


Fig. 2. Graph comparing conductivity and resistance of Al/Cu deposited CNT fiber according to deposition time.

CNT 파이버의 TCR 특성은 25~125°C 온도 범위에서의 저항 값을 토대로 식 (2)를 통해 구하였다 [17].

$$TCR = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} \times 10^6 \text{ [ppm/°C]} \tag{2}$$

R₁ : 최저 온도 25°C에서의 저항

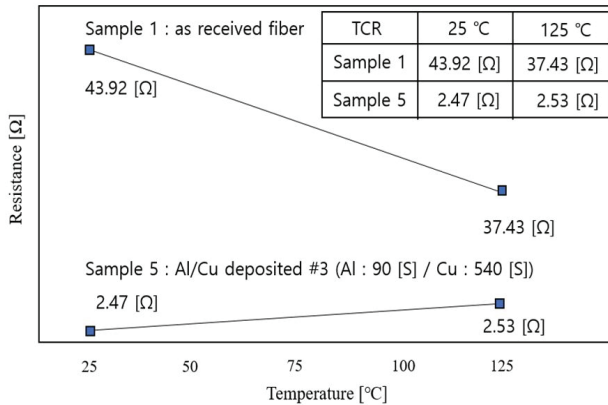


Fig. 3. Graph of as received CNT fiber and Al/Cu deposited CNT fiber TCR.

R_2 : 최고 온도 125°C에서의 저항

T_1 : 최저 온도 25°C

T_2 : 최고 온도 125°C

실험 방법에서 언급하였듯이 5회 반복하여 온도에 따른 저항 측정 결과 평균값으로 $-1.251 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 음의 TCR 값을 구할 수 있었다. 4가지 다른 조건으로 금속을 증착한 시편의 TCR 측정 결과, Al 90s/Cu 540s 증착한 경우 $241 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 양의 TCR 값이 측정되었다 [18]. 그림 3에 순수 CNT 파이버 및 Al/Cu가 증착된 복합 CNT 파이버의 TCR 특성을 비교한 결과를 나타냈다. 순수 CNT 파이버가 반도체 특성인 음의 TCR 특성을 갖는 반면, Al/Cu가 증착된 복합 CNT 파이버는 양의 TCR 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, Al/Cu가 증착된 복합 CNT 파이버는 상대적으로 낮은 TCR 값을 가지며 [19], 전도도가 개선된 것을 확인할 수 있다.

이는 CNT 파이버의 경우 온도의 상승에 따른 열에너지로 인해 전자-정공 쌍(electron-hole pair, EHP)의 증가로 전도도가 증가하는 음의 TCR 특성을 나타내었고, 금속의 경우 온도 상승에 따라 열에너지가 상승하여 격자 진동이 활발해진 결과 전자의 이동이 방해받아 전도도가 감소하는 양의 TCR 특성을 나타내었다. 그러므로 음의 TCR 값을 갖는 CNT 파이버에 양의 TCR 값을 갖는 금속의 증착 결과, 전체적인 TCR 값이 낮아진 것으로 보인다 [20].

4. 결론

본 연구에서는 순수 CNT 파이버에 Al과 Cu를 진공 증착하여 CNT 복합 파이버를 제조하고, 전기도선으로서의 응용을 위하여 전기 전도도를 향상시키고 동시에 TCR은 낮추는 연구를 수행하였다.

- 1) 실험 방법에서 제시한 4단계의 공정 조건에서 저항을 4-단자법으로 확인한 결과, 증착 시간이 늘어날수록 저항이 감소하였다.
- 2) 증착 두께 등을 토대로 전도도를 계산한 결과, 증착 시간이 늘어날수록 전도도 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 TCR 측정을 위해 온도를 25~125°C로 변화시키며 저항을 측정하였을 때 Al 90s/Cu 540s 증착한 CNT 파이버의 TCR이 $241 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 순수 CNT 파이버의 TCR인 $-1.251 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 보다 개선된 것을 확인하였다.

CNT 파이버는 기존 금속 전도체에 비해 높은 열전도도를 갖기 때문에 허용전류 특성이 뛰어나다. 그러므로 고전압 전송 선로의 적용이 가능하며 무게가 가벼운 장점을 지녀 표준 전선, 이더넷 케이블, 코일 등에 적용을 위한 연구들이 진행되고 있다. 본 연구에서 제조한 복합섬유의 경우 낮은 TCR 특성으로 인해 고온에서의 안정적인 동작이 가능한 장점을 지녀 모터의 권선 등으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Paik-Kyun Shin

<https://orcid.org/0000-0002-8573-039X>

REFERENCES

- [1] A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, and K. Koziol, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3661 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201303716>]
- [2] D. Janas, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 36 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7qm00427c>]
- [3] G. Xu, J. Zhao, S. Li, X. Zhang, Z. Yong, and Q. Li, *Nanoscale*, **3**, 4215 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c1nr10571j>]
- [4] S. Zhang, N. Nguyen, B. Leonhardt, C. Jolowsky, A. Hao, J. G. Park, and R. Liang, *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1800811

- (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201800811>]
- [5] P. M. Hannula, A. Peltonen, J. Aromaa, D. Janas, M. Lundström, B. P. Wilson, K. Koziol, and O. Forsén, *Carbon*, **107**, 281 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.008>]
- [6] L. Ci, Z. Ryu, N. Y. Jin-Phillipp, and M. Rühle, *Acta Mater.*, **54**, 5367 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.031>]
- [7] G. J. Wang, Y. J. Ma, Y. P. Cai, Z. H. Cao, and X. K. Meng, *Carbon*, **146**, 293 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.111>]
- [8] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentlovich, O. Kleinerman, X. Wang, A.W.K. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, and M. Pasquali, *Science*, **339**, 182 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1228061>]
- [9] C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, *Nat. Commun.*, **4**, 2202 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms3202>]
- [10] J. I. Jeong and J. H. Yang, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **42**, 86 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2009.42.2.086>]
- [11] S. H. Lee and S. M. Jang, *Trans. Korean Inst. Elect. Eng.*, **62**, 1798 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2013.62.12.1798>]
- [12] J. Alvarenga, P. R. Jarosz, C. M. Schauerman, B. T. Moses, B. J. Landi, C. D. Cress, and R. P. Raffaele, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 182106 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3506703>]
- [13] C. L. Xu, B. Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma, and D. H. Wu, *Carbon*, **37**, 855 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00285-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00285-1)]
- [14] G. J. Wang, Y. P. Cai, Y. J. Ma, S. C. Tang, J. A. Syed, Z. H. Cao, and X. K. Meng, *Nano Lett.*, **19**, 6255 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02332>]
- [15] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wanger, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 186103 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186103>]
- [16] B. Han, E. Guo, X. Xue, Z. Zhao, L. Luo, H. Qu, T. Niu, Y. Xu, and H. Hou, *Carbon*, **123**, 593 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.004>]
- [17] M. S. Huh, S. W. Choi, H. G. Chun, S. C. Kwon, G. H. Lee, and T. Y. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, **6**, 77 (1997).
- [18] J. Shuai, L. Xiong, L. Zhu, and W. Li, *Composites, Part A*, **88**, 148 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.027>]
- [19] L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill, New York, 1970) p. 185.
- [20] W. Lowrie, *Fundamentals of Geophysics* (Cambridge University Press, Zurich, 2007) p. 254.