

CNT Oil Sensor의 특성과 수율 향상 분석

박정호¹, 이의복¹, Vincent Lau¹, 주병권^{1,a}

¹ 고려대학교 전기전자전파공학과

Quality and Yield Improvement Analysis of CNT Oil Sensor

Jung-ho Park¹, Eui-bok Lee¹, Vincent Lau¹, and Byeong Kwon Ju^{1,a}

¹ Display and Nanosystem Lab., College of Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 10, 2011; Revised May 31, 2011; Accepted July 14, 2011)

Abstract: An engine oil sensor based on multiwall carbon nanotubes was fabricated with screen printing method. Since carbon nanotubes are generally intertwined, dispersion of the carbon nanotubes in the binding agent (ethyl cellulose, α -terpineol, frit) is a key factor for large yield of engine oil sensor. By conventional dispersion method, a hand-mill method, the maximum yield was 80% at most. However, we used the hand ultrasonic, in order to increase the yield of the sensors. As a results, our engine oil sensor fabricated by the screen printing method shows excellent yield rate of 97%, when we dispersed a paste by the hand ultrasonic method.

Keywords: Carbon nanotubes(CNTs), Screen printer, Paste, Dispersion

1. 서 론

CNTs (carbon nanotubes)가 발견된 이후로 그동안 합성, 기초물성 및 응용분야에서 괄목할만한 발전을 거듭해왔다 [1-3]. CNTs는 말 그대로 탄소로 이루어져 있는 나노 크기의 속이 빈 튜브모양을 가지고 있다. CNTs는 속이 빈 탄소 원기둥 형태이기 때문에 탄소재료가 갖고 있는 역학적 견고성을 그대로 가지고 있다. 또한 모든 원자가 표면에 노출되어 있기 때문에 외부 기체와 쉽게 반응할 뿐 아니라 외부 기체에 의하여 전도성이 아주 크게 변하여 이를 이용한 고감도 센서 등에서 응용이 되고 있다. 본 논문에서는 가스센서로 많이 사용되어 온 sensitive한 CNTs 박막을 사용하여 엔진오일의 TAN (total acid number)을 감지하는 엔진오일센서를 제작하였다 [1].

이는 마이크로 엔진오일 센서보다 월등한 감지능력을 보이는 것으로 나타난다 [2]. 하지만 CNTs powder가 용액 상에서 강력하게 뭉치는 성질로 인하여 paste 제조 시 분산에 문제가 생겨 낮은 수율의 주요한 원인이 되고 있다.

본 실험은 엔진오일센서의 높은 수율을 확보하기 위해 CNTs의 분산 조건으로 ultrasonic을 사용하였다 [4,5]. 그 결과물인 엔진오일센서를 이용하여 실제 자동차 엔진오일 속에서의 동작 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

센서의 기판은 soda-lime glass를 사용하였으며 Cr/Au= 30/200 nm 두께로 shadow mask를 이용하여 E-beam으로 전극을 올렸다. CNTs paste는 ethyl cellulose와 organic solvent인 α -terpineol을 섞어 열

a. Corresponding author; bkju@korea.ac.kr

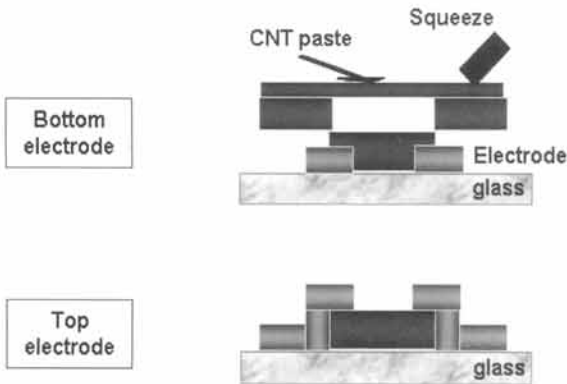


Fig. 1. CNTs Engine oil sensor fabrication method.

처리로 녹인 후 CNTs powder(MWNT)와 glass powder를 넣고 분산시켜서 제조한다 [6]. 본 실험에서 센서 제작 시, 분산 조건에 따른 수율의 변화를 비교해 보기 위하여 기존의 hand-mill 방법과 본 논문에서 제안한 ultrasonic을 이용한 방법으로 paste를 만든 후 엔진오일 센서를 제작하였다. 3 mm × 3 mm 크기의 CNTs 감지막을 그림 1에서 나타낸 것과 같이 스크린 프린터에 실크 마스크를 사용하여 bottom electrode 구조로 제작하였다.

CNTs 감지막을 형성한 후 a-terpineol를 제거하기 위해 oven에 90℃로 24시간 건조를 시킨다. 이후 furnace를 이용하여 2시간 동안 400℃로 상승시키고 30분 동안 유지, 8시간 동안 온도를 30℃로 하강시켰다. furnace의 온도를 400℃로 올리는 이유는 유기물인 ethyl cellulose가 400℃ 이상에서 제거되어지고 CNTs는 400℃ 이상에서 소멸되어지기 때문이다. 또한 CNTs가 200℃ 이상일 경우 공기 중의 산소와 결합하여 본래의 성질은 잃어버리기 때문에 산화를 방지하기 위하여 furnace를 150℃ 이상으로 가열할 때는 furnace 내부를 질소 분위기(10 m torr)로 만들어 준다. 이후 소성까지 마친 엔진오일 센서는 wafer를 dicing을 함으로써 187개의 CNTs 엔진오일 센서를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분산에 따른 수율의 관계

엔진오일 센서의 수율은 프린팅 시 전극과 CNTs

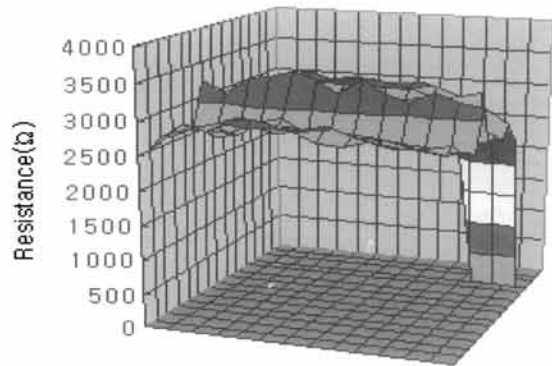


Fig. 2. The case which does disperse the CNTs by hand-mill.

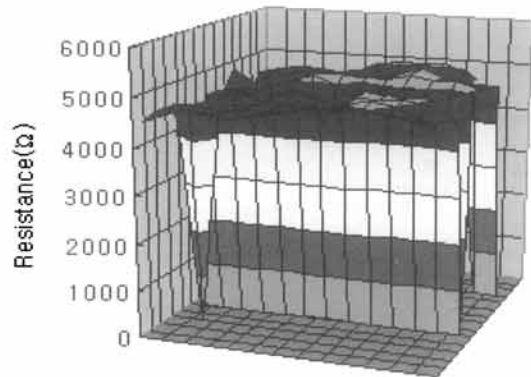


Fig. 3. The case which does disperse the CNTs by ultrasonic.

감지막의 align 문제 등의 공정조건 보다는 CNTs 자체의 분산 정도에 따라서 많이 영향을 받는다는 것을 실험과정을 통하여 확인하였다 [7]. 그림 2는 CNTs powder를 기존 방법인 hand-mill을 사용하여 paste를 만든 후 센서를 제작한 엔진오일 센서의 저항 분포도를 나타낸 것이다. 수율은 80%로 ±10%의 오차범위를 보였다.

3.2 엔진오일에서의 센서 감지 동작 특성

앞선 제작 방법으로 만든 CNTs 엔진오일 센서를 실제 엔진오일에서의 sensing 동작 특성을 알기 위해 센서를 새 엔진오일에 넣었다. 결과 그림 4에서 보이는 것처럼 처음 센서가 가지고 있던 저항값이 최종적으로 1.5배 높아지는 것을 알 수 있다. 그 이유는

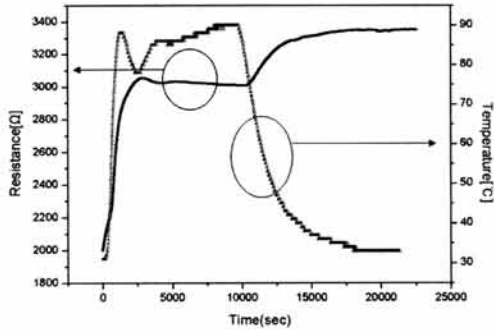


Fig. 4. The first resistivity of CNTs engine oil sensor according to the temperature.

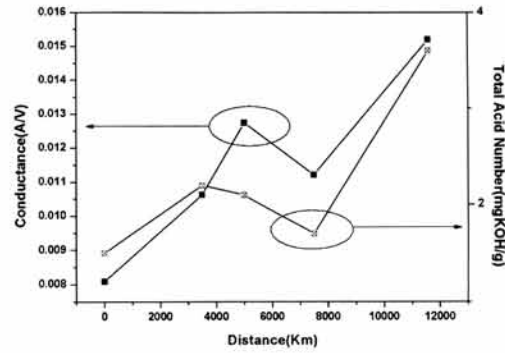


Fig. 6. Electrical conductance and TAN of the engine oil was measured with mileage at 100°C.

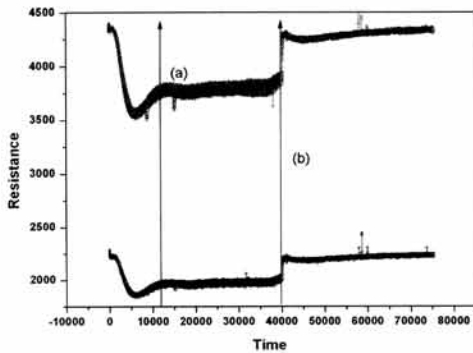


Fig. 5. Characteristic of the CNTs engine oil sensor under the field test.

공기에 노출된 CNTs 감지막은 공기 중의 여러 가스들과 반응을 하여 높은 컨덕턴스를 나타낸다. 하지만 오일속의 CNTs 감지막은 공기 중의 외부 반응 물질보다 반응물질이 적기 때문에 컨덕턴스가 줄어들게 되고 그 결과 저항값이 높아지게 된다. 또한 이때 그림 4는 90°C에서 측정된 시간에 따른 엔진 오일 센서의 저항값 변화를 나타냈는데 이는 실제 자동차를 운행할 때 엔진오일의 온도가 80°C 정도로 유지되기 때문에 10°C 정도 높은 90°C 온도로 유지한 것이다.

여기서 한 가지 특이한 점은 온도가 낮아짐에 따라 저항 값이 올라가면서 엔진오일 센서의 저항값이 평형상태를 이룬다는 것이다.

그림 5는 평형 상태의 저항 값을 가진 센서를 실제 엔진 동작 상태에서 측정을 한 데이터이다. 엔진의

동작에 따라 (a)에서 90°C로 엔진 온도가 상승하고, 그림 6의 운행거리에 따른 TAN과 컨덕턴스의 변화량 그래프에서 알 수 있듯이 운행거리가 많아질수록 저항 값이 낮아지게 된다. 새로운 오일을 갈았을 경우 그림 5(b)에서 보는 것과 같이 엔진오일 센서가 초기 평형 상태의 저항 값으로 회복하는 것을 알 수 있다. 이러한 엔진오일센서의 감지 동작 특성으로 엔진오일의 상태를 알 수가 있고 이로 인해 엔진오일의 교환 시기를 알 수 있게 되는 것이다.

4. 결론

Sensitive한 CNTs 박막을 이용하여 엔진오일센서를 만들었다. 하지만 기존 hand-mill 방법으로 센서를 만들었을 경우 낮은 수율을 보였다. 그러므로 본 논문에서는 메탄올과 CNTs powder를 섞어 hand ultrasonic으로 분산을 시킨 후 센서를 제작하는 방법을 제안하였고, 실험을 통하여 97%의 수율을 확인하였다. 또한 이로 얻은 CNTs 엔진오일센서의 특성을 분석하는 가운데 실제 엔진오일에서 고유의 저항값을 가지는 특성을 알 수 있었다. 이러한 특성으로 인해 실제 자동차에서 운행 거리에 따른 엔진오일의 TAN의 수치 변화로 고유 저항값이 변하게 되었고, 저항 값 수치로 통해 현재의 엔진오일상태를 알 수가 있었다. 또한 새로운 엔진 오일로 교환했을 경우 다시 본래의 저항값으로 복원되는 특성 때문에 센서의 수명은 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점을 가지게 된다.

감사의 글

This research was supported by Seoul Metropolitan Government through Seoul research and business development (Grant N. PA090685) and Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No.2009-0083126).

REFERENCES

- [1] S. I. Moon, K. K. Paek, Y. H. Lee, J. K. Kim, S. W. Kim, and B. K. Ju, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9, 78 (2006).
- [2] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, *Science*, 293, 76 (2001).
- [3] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, *Science*, 289, 94 (2000).
- [4] G. T. Caneba, C. Dutta, V. Agrawal, and M. Rao, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 3 (2010).
- [5] B. S. Kim, Y. H. Lee, J. H. Ryu, and K. D. Suh, *Colloid Surface., A273*, 161 (2006).
- [6] S. J. Kwon and S. H. Lee, *J. KIEEME*, 19, 75 (2006).
- [7] A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, and S. Iijima, *Nano Lett.*, 1, 361 (2001).