

격자전극을 가진 질화탄소막 습도센서

이지공*, 김정훈*, 이성필*

경남대학교*

CNx humidity sensors with a grid electrode

Ji Gong Lee*, Jung Hun Kim* and Sung Pil Lee*

Kyungnam University*

Abstract

격자전극을 가진 질화탄소막을 이용하여 새로운 습도센서를 개발하였다. 결정성 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고, 광범위한 상대습도(10 % ~ 90 %)에 대해 민감한 임피던스와 커패시턴스 의존도를 보였다. 특히, 격자전극은 습기의 자유로운 흡·탈착을 용이하게 하여 센서의 히스테리시스를 줄였다. 또한, 질화탄소막은 물리, 화학적으로 안정한 물질이므로 고온, 고습 및 화학적으로 열악한 환경 속에서도 뛰어난 특성을 나타내었다.

Key Words : Humidity sensors, Carbon nitride films, Sputtering system, Grid electrode

1. 서 론

1989년 Liu와 Cohen[1]에 의해 결정성 질화탄소막의 합성 가능성과 경도 값을 비롯한 여러 가지 물리·화학적 특성이 다이아몬드의 특성을 능가할 수 있다고 발표된 이후 수많은 연구자들이 결정성 질화탄소막을 합성하기 위해 노력해 왔다. 그러나 대부분의 질화탄소막은 극히 일부 결정성을 제외하고는 대부분이 비정질 형태였다. 특히 CN막은 C-H 또는 N-H와 결합하여 폴리머 형태가 되기 쉬우며, 수분의 영향을 받기가 쉽다[2, 3]. 그러나 이와 같은 특성은 오히려 습기를 감지할 수 있는 새로운 감습 물질로 사용할 수 있는 좋은 가능성을 나타내 준다.

만약 질화탄소막이 감습 물질로 사용될 수 있다면 스퍼터나 CVD(chemical vapor deposition)와 같은 일반적인 반도체 제조공정기술을 적용하여 저가형 습도센서의 제작이 가능하며, MEMS기술과 같은 반도체 미세공정에 접목하여 스마트센서나 마이크로 노우즈 등에도 응용 가능하다. 또한 질화탄소막의 높은 화학적, 열적 안정성을 고려해 볼 때 센서의 높은 장기안정도를 기대할 수 있다[4, 5].

본 연구에서는 질화탄소막 성막에 많이 사용되는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성막된 결정성 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고 새로운 감습 재료로서의 가능성을 확인하였다. 습도에 따른 임피던스와 커패시턴스 변화를 확인하고 온도에 따른 감습 특성의 변화를 측정하였다. 또한 제작된 센서의 히스테리시스 특성과 흡·탈착에 따른 응답속도를 확인하였다.

2. 실험

습도센서를 제작하기 위하여 실리콘 기판위에 진공 열증착기를 이용하여 알루미늄 하부 평판전극을 형성하였다. 패턴은 일반적인 lift-off 공정으로 이루어 졌으며, 400 ℃에서 5 분간 열처리 후 rf 마그네트론 스퍼터링 장치로 질화탄소막을 증착하였다. 스퍼터링 장치는 플라즈마의 집속밀도를 높이기 위해 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였고, 반응성 가스로 고순도의 N₂(99.999 %) 가스와 스퍼터링 가스로는 Ar(99.999 %)을 사용하였다. 사용된 스퍼터링 장치에 대해서는 선행된 연구 논문에서 상세히 설명이 되어있다[6, 7]. 상부전극은 물 분자의 흡·탈착을 좋게 하여 히스테리시스를

줄이기 위해 격자무늬를 가진 패턴을 배열하였다. 또한 물 분자가 쉽게 막 내부로 침투하여 센서의 감도 및 응답속도를 높일 수 있다. 진공 열증착기로 상부전극을 형성한 후 lift-off로 패턴을 만들고, 다시 400 °C에서 5 분간 열처리를 하였다. 완성된 샘플은 실버페이스트로 전극을 형성한 후 120 °C에서 30 분간 건조하였다. 제작된 센서의 구조는 그림 1과 같다.

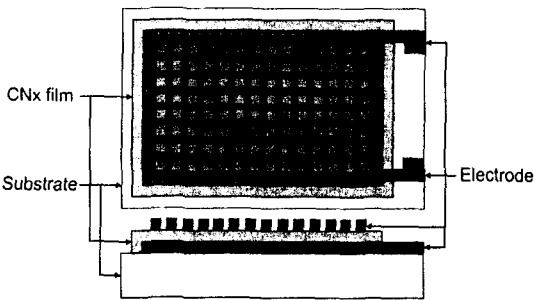


그림 1. 습도센서의 구조.
Fig. 1. Schematic view of sensor.

준비된 샘플의 감습 특성을 조사하기 위하여 자체 제작된 항온 챔버를 사용하였고, 특히 가능한 모든 장치를 챔버 내부에 집어넣어 온도의 영향을 최소화하였다. 주입 가스는 수분이 포함되어 있지 않은 혼합공기(dry air)를 사용하였고, 각각의 MFC (mass-flow controller)를 통해 조절된 양의 공기가 물이 든 플라스크와 실리카겔 필터가 있는 관을 통과한 후 혼합관을 거쳐 측정용 챔버로 유입되게 하였다. 물이 든 플라스크는 가습용으로, 실리카겔 필터관은 제습용으로 사용되었고 MFC를 통해 유입되는 공기의 양을 조절하여 습도를 제어하였다. 물이 든 공기는 히터를 이용하여 챔버의 온도와 동일한 온도로 가열하였다. 챔버의 온도와 각각의 장치는 항온 챔버의 히터와 냉각장치를 이용하여 항상 일정한 값을 유지하게 하였다. 측정용 챔버에는 준비된 시료와 온도센서, 그리고 값을 비교하기 위한 상업용 습도센서(Control Company, Accuracy: ± 1.5 %RH, Calibration complies with ISO 17025)를 삽입하였다. 샘플은 LCR(HP 4263B) 메타로 습도에 따른 임피던스와 커패시턴스의 변화를 관찰하였다. 분석을 위해 100 kHz, 250 mV의 교류신호를 인가하였다. 그림 2는 본 측정 장치의 계략도이다.

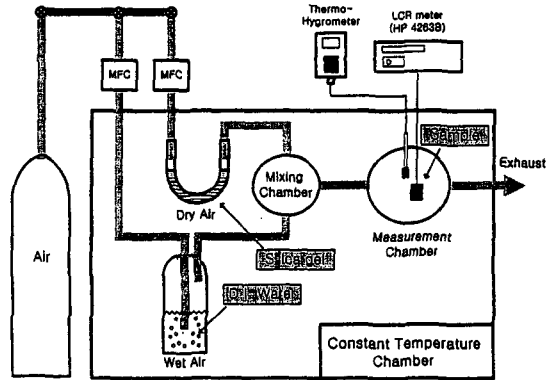


그림 2. 항온 챔버로 된 습도 측정 장치의 계략도.
Fig. 2. Block diagram for measurement of humidity sensors with constant temperature chamber

3. 결과 및 고찰

그림 3은 챔버 온도가 30 °C에서 40 °C로 변화할 때 상대습도에 따른 임피던스와 커패시턴스의 관계를 나타낸 그래프이다. 사용된 샘플은 N₂/Ar의 비가 50 %, 200 W의 rf파워에서 1 시간 동안 증착되었다. 챔버 온도가 40 °C 일 때 상대습도가 10 %RH에서 90 %RH로 증가할수록 임피던스는 5.311 kΩ에서 666.88 Ω으로 감소하였고(그림 3(a)) 커패시턴스는 2.451 nF에서 5.753 nF으로 증가하였다(그림 3(b)). 임피던스곡선과 커패시턴스 곡선 모두 상대습도가 70 %RH 전후에서 급격한 변화를 보였고, 10 %RH부터 90 %RH의 광범위한 상대습도 변화에 민감한 반응을 나타내었다. 챔버의 온도 변화에 따라 센서의 특성곡선이 약간의 변화를 나타내었으나 현재의 결과만으로는 온도에 따른 경향성을 일축하기는 어렵다. 실제 응용에서는 온도에 따른 약간의 보상회로가 필요하며, 질화탄소막의 안정성과 400 °C의 열처리조건을 고려해 볼 때 고온에서의 센서의 열화는 매우 적을 것으로 예측할 수 있다.

그림 4는 그림 3에서 나타난 시료와 동일한 조건에서 성장된 시료를 챔버 온도 30 °C에서 측정 한 히스테리시스 특성곡선이다. 그림 4에서 나타난 결과로부터 60 %RH에서 히스테리시스를 계산하면 약 4 % 정도로 나타났다. 본 실험 결과는 상부전극을 모두 덮은 경우보다 뛰어난 특성을 나타내

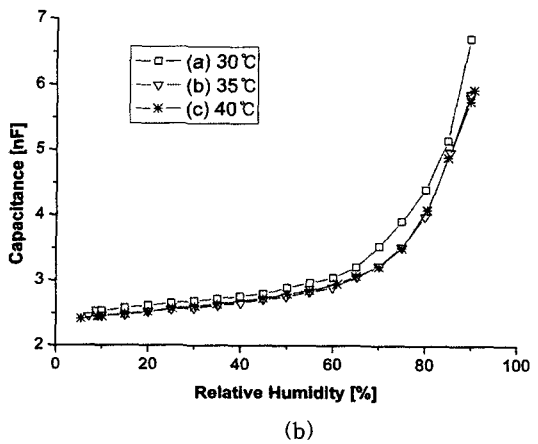
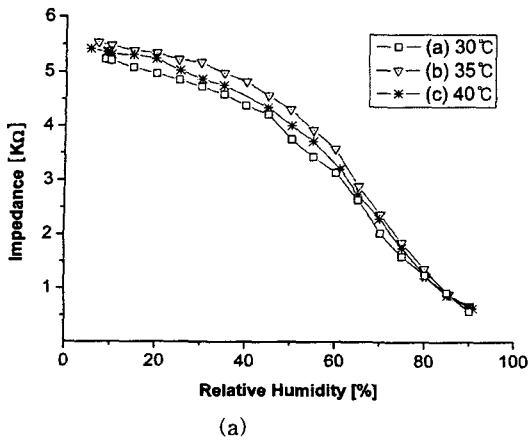


그림 3. 상대습도에 따른 임피던스(a)와 커패시턴스(b) 변화.

Fig. 3. Impedance dependence(a) and capacitance dependence(b) on the relative humidity for the CNx films.

있으며, 센서의 크기와 구조(격자의 크기와 갯수)를 조절하면 히스테리시스 특성 또한 개선 가능하다.

센서의 응답속도를 측정하기 위하여 95 %RH와 5 %RH로 유지된 두 개의 챔버를 준비하고 짧은 시간 안에 한 챔버에서 다른 챔버로 시료를 옮긴 후 시간변화에 따른 시료의 임피던스 및 커패시턴스 변화를 측정하였다. 그림 5는 시간에 따른 임피던스와 커패시턴스의 변화를 정규화 하여 나타낸 센서의 응답속도 특성 그래프이다. 응답속도를 센서의 전체 변화 값의 10 %에서 90 %까지의 변화시

간으로 정의할 때 상대습도의 변화에 따른 임피던스 변화를 나타낸 그림 5(a)에서 흡착시간과 탈착시간은 각각 90s와 79s로 나타났다. 또한 커패시턴스 변화를 나타낸 그림 5(b)에서는 각각 129s와 36s로 나타났다. 대체로 센서의 응답속도는 매우 빠르게 나타났으며, 커패시턴스의 응답속도는 탈착에서 가장 빠르게 나타났고 흡착에서 가장 느린 속도로 나타났다. 그러나 임피던스 변화에서는 흡착시간과 탈착시간이 유사하였다. 이는 센서의 커패시턴스 변화와 임피던스의 변화에 미치는 서로 다른 기구가 있음을 유추할 수 있다.

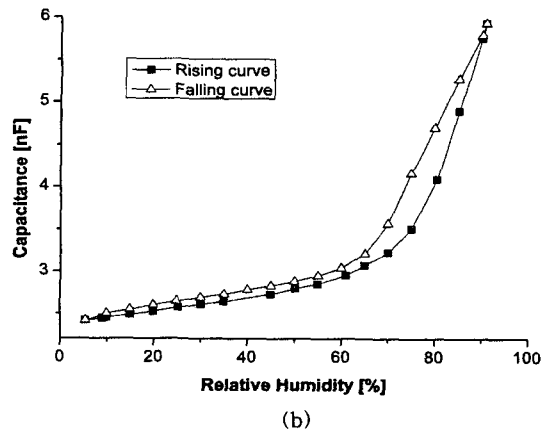
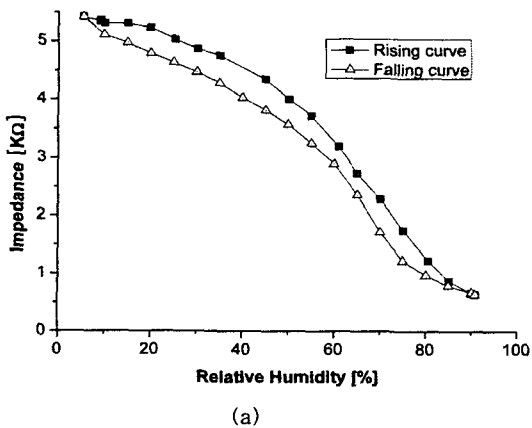


그림 4. 상대습도에 따른 임피던스(a)와 커패시턴스(b) 변화와 히스테리시스 곡선.

Fig. 4. Impedance dependence(a) and capacitance dependence(b) on the relative humidity and hysteresis curve for the CNx films.

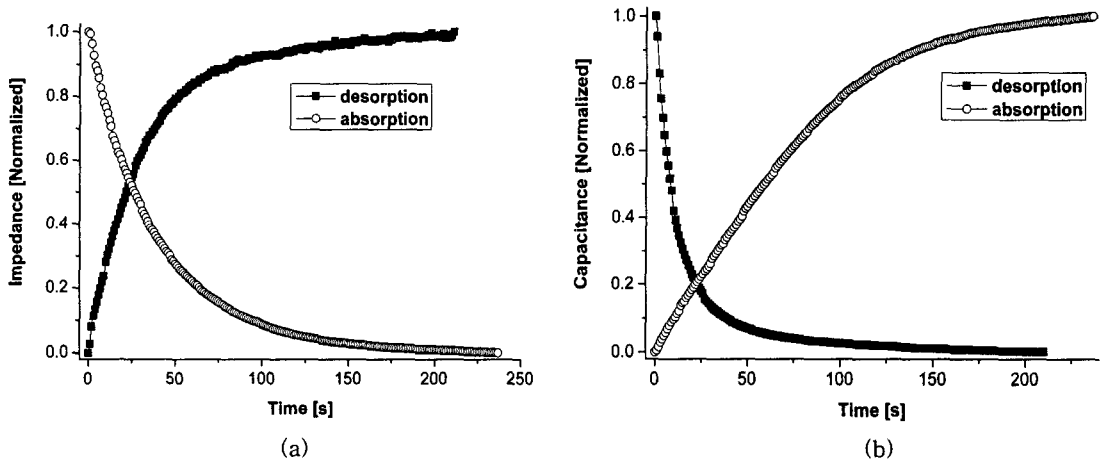


그림 5. 질화탄소막 습도센서의 임피던스(a)와 커패시턴스(b) 응답속도
 Fig. 5. Impedance(a) and capacitance(b) response time of the CNx humidity sensors

4. 결론

반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성막된 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고 습도 센서로서의 응용 가능성을 확인하였다. 상대습도가 증가함에 따라 임피던스는 부 특성을 나타냈고 커패시턴스는 정 특성을 나타내었다. 60 %RH에서 계산된 히스테리시스는 약 4 % 정도였으며, 센서의 임피던스 변화곡선에서 나타난 응답속도는 흡착속도가 90s, 그리고 탈착속도가 79s로 비교적 빠른 응답 특성을 나타내었다. 온도변화에 따른 응답 특성은 일정한 경향성이 없었으며, 온도에 대한 적당한 보상회로가 필요할 것으로 사료된다. 그러나 질화탄소막의 열적 안정성을 고려한다면, 열적 안정성이 높은 고온용 습도센서로 응용이 가능할 것으로 사료된다. 결론적으로, 질화탄소막을 이용한 습도센서는 적당한 구조와 질화탄소막의 조성비를 조절한다면 응답속도 및 히스테리시스 특성이 개선된 넓은 동작범위를 가진 고온용 습도센서나, 결과 센서로서 많은 응용범위에 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 경남대학교 학술진흥연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

다.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science*, Vol. 245, p. 841, 1989.
- [2] S. P. Lee, J. B. Kang and S. Chowdhury, "Effect of hydrogen on carbon nitride film deposition", *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 39, p. s1, 2001.
- [3] D. F. Wang and K. Kato, "Humidity effect on the critical number of friction cycles for wear particle generation in carbon nitride coatings", *Wear*, Vol. 254, p. 10, 2003.
- [4] 이지공, 하세근, 김정훈, 이성필, "결정성 질화탄소막의 습도 감지특성에 관한 연구", *한국전기전자재료학회지*, Vol. 17, No. 5, p. 521, 2004.
- [5] 이지공, 이성필, "Nanostructured carbon nitride films for humidity sensor application", *3rd International Conference on Advanced Materials and Devices*, Jeju, Korea, p. 177, 2003.
- [6] 이지공, 하세근, 이성필, "반응성 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소막의 결정성 분석", *한국전기전자재료학회지*, Vol. 4, No. 1, p. 164, 2003.
- [7] 이지공, 이성필, "기판과 성장조건에 따른 질화탄소막의 결정성장 특성", *한국전기전자재료학회 논문지* Vol. 16, No. 12, p. 1103, 2003.