

마이크로 습도센서를 위한 질화탄소막 캐패시터의 전기적 특성

김성엽 · 이지공 · 장중원 · 이성필[†]

Electrical characteristics of carbon nitride capacitor for micro-humidity sensors

Sung Yeop Kim, Ji Gong Lee, Choong Won Chang, and Sung Pil Lee[†]

Abstract

Crystallized carbon nitride film that has many stable physical and/or chemical properties has been expected potentially by a new electrical material. However, one of the most significant problems degrading the quality of carbon nitride films is an existence of N-H and C-H bonds from the deposition environment. The possibility of these reactions with hydroxyl group in carbon nitride films, caused by a hydrogen attack, was suggested and proved in our previous reports that this undesired effect could be applied for fabricating micro-humidity sensors. In this study, MIS capacitor and MIM capacitor with $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ meshes were fabricated. As an insulator, carbon nitride film was deposited on a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate using reactive magnetron sputtering system, and its dielectric constant, C-V characteristics and humidity sensing properties were investigated. The fabricated humidity sensors showed a linearity in the humidity range of 0 %RH to 80 %RH. These results reveal that MIS and MIM CN_x capacitive humidity sensors can be used for Si based micro-humidity sensors.

Key Words : micro-humidity sensors, carbon nitride films, MIS capacitor, C-V plot

1. 서 론

결정성 질화 탄소막이 다이아몬드의 경도를 증가할 수 있는 신물질로 발표된 이후 많은 학자들의 주목을 끌었다^[1]. 그러나 대부분의 연구결과에서 성막과정 중에 직·간접적으로 발생된 수분과 수소화합물의 영향으로 기대하였던 특성을 얻지 못하였다^[2]. 하지만 이와 같은 단점을 역으로 이용하여, 수분과 반응하여 쉽게 C-N결합을 깨고 C-H와 N-H결합을 이룰 수 있는 비정질 질화탄소막을 이용하면 공기 중의 습기를 감지할 수 있는 우수한 감습 물질로 활용할 수 있다^[3-7]. 특히 질화탄소막의 우수한 내화학적, 내열성 및 고경도 특성 등을 고려해 볼 때 내구성이 뛰어난 습도센서를 기대할 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, 스퍼터링 방식의 얇은 박막구조는 반도체 표준공정과 쉽게 접목하여, 스마트센서 또는 멀티센서 등의 마이크로센서 형태로 제작

할 수 있다.

그 동안 본 연구실에서는 질화탄소막을 형성하기 위하여 막질이 치밀하고 저온에서 성막이 가능한 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 질화탄소막을 증착하고, 기판의 종류, RF파워, N_2/Ar 의 비, 증착시간 등의 다양한 조건에 따라 CN_x 막의 전기적 특성과 물리적 특성에 미치는 영향을 분석하였다^[4-7]. 본 연구에서는 이를 바탕으로 리프트 오프 기술을 이용하여 마이크로 메쉬를 가지는 캐패시터형 습도센서를 제작하고, 상대습도 변화에 따른 감습특성 및 정전용량-전압(C-V) 특성을 분석하여 질화탄소막이 기존의 반도체 표준공정과 접목하여 마이크로 습도센서를 제작하는데 충분한 성질을 지니고 있음을 보였다.

2. 실 험

면 저항이 $5\sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 보론(boron)이 도핑된 5인치 p형(100) 웨이퍼 위에 $0.8 \mu\text{m}$ CMOS 표준공정에서 사용되는 건식 산화법과 동일한 방법으로 175 \AA 산화막(SiO_2)을 성장시킨 후, 700°C 에서 LPCVD(Low Pres-

경남대학교 전자공학과(Department of Elcetronic Engineering, Kyungnam University)

[†]Corresponding author: sensors@kyungnam.ac.kr

(Received : January 8, 2007, Accepted : February 6, 2007)

sure Chemical Vapor Deposition)법을 사용하여 산화막이 성장된 웨이퍼 위에 1000 Å 질화막(Si₃N₄)을 성장시켰다. 그리고 하부전극의 음적 접촉을 위해 후면의 질화막과 산화막을 제거하고, 고농도 이온 주입(BF₂, 80 keV, 1e¹⁵)을 수행하였다. CN_x막을 형성하기 위해서 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링법을 이용하였다. 스퍼터링 및 반응 가스는 99.999%의 Ar과 N₂를 사용하였다. 챔버 내의 압력을 3.5 × 10⁻⁶ torr까지 낮춘 후, MFC(Mass Flow Controller)를 통해 Ar을 유입하고 플라즈마 방전 시에 셔터로 차단하여 약 5분간 에비 스퍼터링을 실시하여 타겟 표면의 불순물을 제거하였다. 기판은 타겟과 12 cm로 하였다. 상부전극은 현재까지 질화탄소막의 식각액에 관해 밝혀진 바가 없으므로 리프트 오프 기술을 이용하여 Al 상부전극 패턴을 형성하였다¹⁾. 스퍼터링이 이루어지기 전에 패턴이 형성된 리프트 오프용 감광액(AZ5214)이 챔버 내부의 고온으로 인해 타거나 변질될 가능성이 있으므로 100 W의 RF 전력을 인가하고, 챔버 내의 과도한 수분으로부터의 오염을 방지하고 반응에너지를 증가시키기 위해 챔버 벽면을 120 °C로 가열하였다⁶⁾. 증착시간은 10~60 분까지 10분 간격으로 변화를 주었다. 그림 1은 5 μm × 5 μm의 마이크로 메쉬를 가지는 MIM구조의 캐패시터 습도센서를 나타낸 것이다. 제작된 습도센서의 면적은 각각 920 × 920 μm², 1070 × 1070 μm², 1220 × 1220 μm², 1370 × 1370 μm²이며, 각각 면적에 따라 5 μm × 5 μm 크기의 메쉬의 갯수는 8100, 6400, 4900, 3600 개였다. MIS 구조는 그림 2와 같으며 마스크는 반도체 설계 툴인 Cadence를 사용하여 제작하였다. 마스크는 스텝퍼(Stepper) 공정을 이용하여 5인치 마스크에 하부전극, 질화탄소막, 상부전극 마스크 패턴의 순서로 배열하였

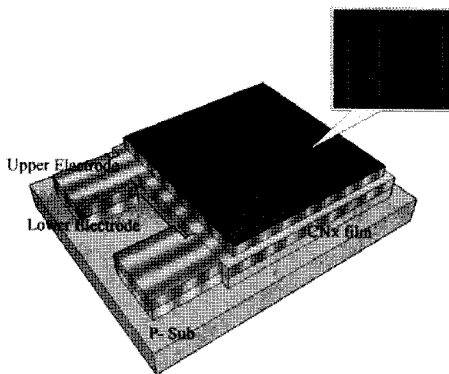


그림 1. 격자형 메쉬 전극을 가진 습도센서의 개략도
Fig. 1. Schematic view of humidity sensor with meshed electrode.

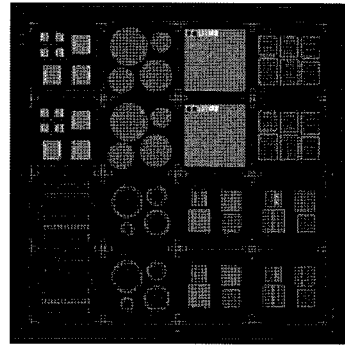


그림 2. MIS 캐패시터의 마스크 패턴
Fig. 2. Mask pattern of MIS capacitors.

다. 2.2 cm × 2.2 cm 크기의 각 영역은 다시 5 mm × 5 mm 크기의 하부 셀을 갖는 형태로 제작하였다. 상부전극의 지름은 각각 400, 800, 1200과 1600 μm이다.

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), ABT-32(TOPCON, Japan)을 사용하여 질화탄소막의 표면을 분석하고, 알파 스텝(Alpha-step 500, KLA-Tencor, U.S.A)으로 막의 두께를 측정하였다. 제작된 습도센서의 감습특성을 조사하기 위하여 자체 제작된 항온 항습 챔버 내부에 가능한 모든 습도측정 장치와 시료를 함께 넣어 갑작스런 온·습도 변화에 영향을 최소화하였다. 주입 가스는 수분이 포함되어 있지 않은 건조한 공기(dry air)를 사용하였고, 각각의 MFC를 통해 조절된 양의 공기가 물이 든 플라스크와 실리카겔 필터가 있는 관을 통과한 후 혼합 관을 거쳐 측정용 챔버로 유입되게 하였다. 챔버의 온도는 항온 챔버의 히터와 냉각장치를 이용하여 모든 시료를 동일한 온도조건에서 측정하기 위해 25 °C로 고정하였다. 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 C-V 측정기(HP 4280 A, 1 Mhz)를 이용하여 캐패시터형 습도센서의 상대습도에 따른 캐패시턴스의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Si 기판 위에 증착된 CN_x막의 SEM 표면(그림 3(a))과 단면(그림 3(b)) 사진이다. 질화탄소막 증착시 질소와 아르곤의 비가 7:3일 때 가장 막질이 치밀하였고, 결정립 크기는 대략 20~30 nm 정도로 나타났다. SEM 단면 사진을 통해 계산된 두께는 알파 스텝으로 측정한 막의 두께와 비교 확인하였다. 이때 막의

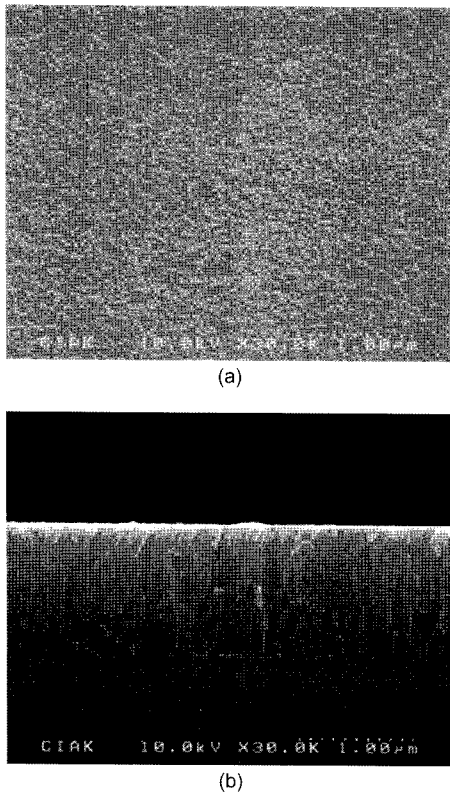


그림 3. 질화탄소막의 SEM 사진: (a) 표면, (b) 단면.
Fig. 3. SEM photographs of CN_x film: (a) surface and (b) cross section.

두께는 약 1.24 μm로 나타났다.

그림 4는 N₂/Ar의 비를 30/70, 50/50, 70/30으로 달리하여 제작된 지름이 1600 μm인 MIS 캐패시터의 유전율을 나타낸 것이다. 각각의 조건에서의 유전율은 C-V 곡선으로부터 얻은 CN_x막의 캐패시턴스 값에서 유전율을 계산하였다. N₂/Ar 비를 30/70, 50/50, 70/30으로 달리하여 증착시킨 CN_x막의 두께는 각각 1100 Å, 1400 Å 및 1580 Å이었고, 측정된 캐패시턴스의 값은 각각 0.853 nF, 0.813 nF 및 0.842 nF 였다. 비유전율 값이 3.12에서 4.32까지 전체적으로 낮은 값을 가졌으며, 질소의 분압에 대해 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 낮은 질소 분압 하에서 증착된 질화탄소막은 SiO₂의 유전율 3.9-4.2 보다 작은 값을 가지므로, VLSI와 ULSI와 같은 고밀도 집적소자의 층간 절연막으로 응용될 수 있을 것으로 예상된다.

그림 5은 반응가스(N₂)와 스퍼터링 가스(Ar)의 비에 따른 MIM 캐패시터 습도센서의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 일반적인 캐패시터의 C-V 특성과 같이 전압의 극

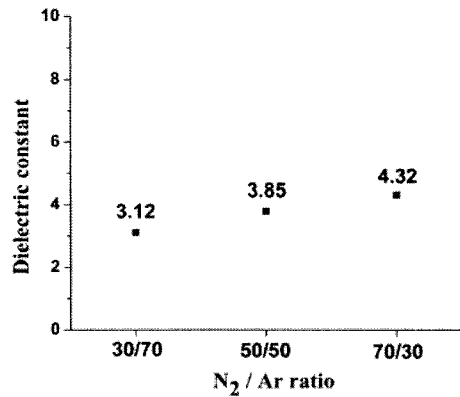


그림 4. 질소농도비에 따른 질화탄소막의 유전율
Fig. 4. Dielectric constant of carbon nitride film according to N₂/Ar ratio.

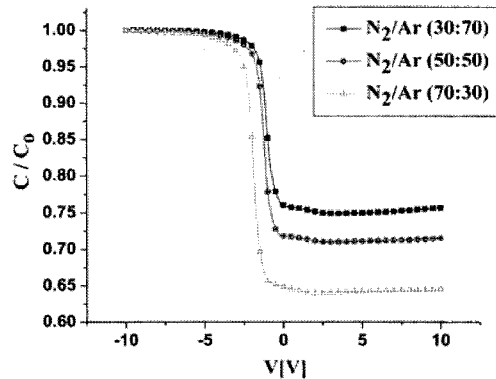


그림 5. 질소농도비에 따른 MIM 캐패시터 정규화 곡선
Fig. 5. Normalized C-V plot of MIM capacitors as a function N₂/Ar ratio.

성이 바뀌는 지점에서 극성 반전이 일어남을 알 수 있지만, 약간 부 전압 쪽에서 극성 반전이 일어난 것으로 볼 때 제조된 CN_x 박막의 내부에 (+) 이온이 존재함을 알 수 있다. 질화탄소막 내에 존재하는 (+) 이온은 (1) 순수하지 못한 반응 가스나 공정 중에 오염된 유동성 이온(Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ 등), (2) 계면 트랩 전하, (3) 탄소나 질소와 완전히 결합하지 못한 수소 이온, (4) 질소와 화학정량적으로 결합하지 못한 탄소 이온 등을 예상할 수 있다^[8]. 반응성 질소 가스의 분압이 높을수록 극성 반전이 부 전압 쪽으로 기우는 것으로 볼 때 질화탄소막 내의 질소의 함량이 적을수록 계면 트랩 전하가 증가하고, N-H 결합의 증가와 함께 질소와 완전히 결합하지 못한 수소 이온도 증가하는 것으로 사료된다.

그림 6은 캐패시터 전극의 면적에 따른 MIM 캐패시터 습도센서의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 각각의

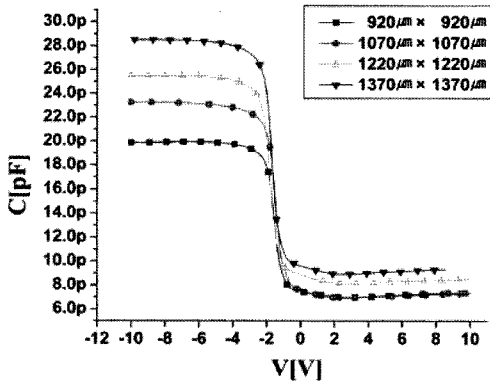


그림 6. 전극면적에 따른 질화탄소 MIM 캐패시터의 C-V 특성

Fig. 6. C-V characteristics of carbon nitride MIM capacitors according to area.

전극에는 5 μm × 5 μm의 메쉬가 존재하지만 전계의 분포가 일정한 것으로 가정하여 전극 전체 면적에 따른 캐패시턴스 값을 측정하였다. 예상대로 반응성 질소 가스의 비가 7:3으로 일정하고, 0%의 고정된 상대습도에서 측정된 MIM 캐패시터 습도센서는 전극의 면적에 따른 캐패시턴스의 변화만 있을 뿐 전극 면적에 따라 극성 반전이 부 전압 쪽으로 기울는 현상은 나타나지 않았다. 전극 면적이 각각 0.85 mm², 1.14 mm², 1.49 mm² 및 1.88 mm²인 캐패시터 습도센서의 캐패시턴스 값은 각각 19.87 pF, 23.24 pF, 25.47 pF 및 28.51 pF로 측정되었다.

그림 7은 상대습도에 따른 MIM 캐패시터 습도센서의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 사용된 시료의 면적은 1370 × 1370 μm²이다. 상대습도 0~80%RH의 범위 내에서 20%RH 간격으로 측정하였다. 질화탄소막은 상대습도가 증가할수록 캐패시턴스 값이 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 물분자 혹은 물분자에서 해리된 수소 이온이 질화탄소막의 질소나 탄소와의 결합에 의해 유전율이 증가하기 때문이다. 결합이 완전한 α-C₃N₄나 β-C₃N₄는 매우 안정된 물질이기 때문에 실온에서 다른 가스나 화학물질과 반응하지 않는다. 그러나 비화학정량적인 질화탄소막은 수분이 있는 공기 중의 수산화군(hydroxyl group)들과 쉽게 반응한다. 질화탄소막 내에서 수소가 탄소와 반응할 때 수소 원자는 압축 스트레칭이 생기고, 탄소 원자는 인장 스트레칭이 생기기 때문에 C=N나 C≡N 결합이 깨어져 C-H나 N-H 결합으로 바뀌진다. 이러한 현상은 아래의 식으로 표현할 수 있다^[9].

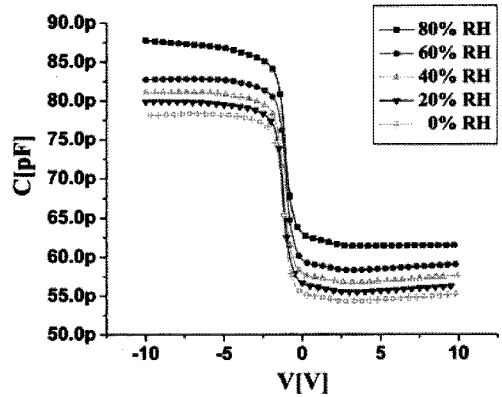
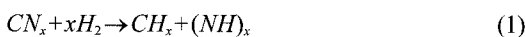


그림 7. 상대습도에 따른 MIM 캐패시터 습도센서의 C-V 특성

Fig. 7. C-V characteristics of MIM capacitor humidity sensor according to relative humidity.

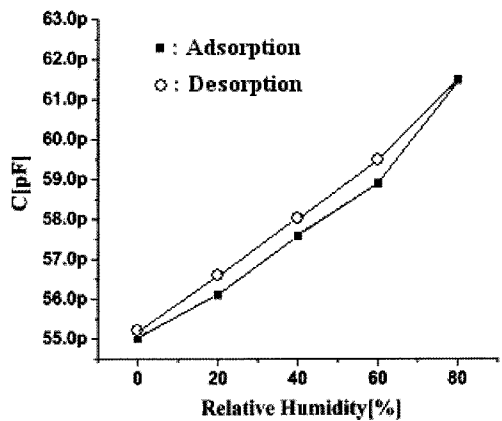


그림 8. 상대습도에 따른 MIM 캐패시터의 캐패시턴스와 히스테리시스

Fig. 8. Capacitance and hysteresis dependence of MIM capacitor on relative humidity.

상대습도가 0%RH에서 80%RH로 변화할 때 캐패시턴스는 78.19 pF에서 최대 87.78 pF까지 증가하였다.

그림 8은 그림 7의 결과로부터 강한 반전영역의 캐패시턴스 값과 수분의 흡착과 탈착 시의 히스테리시스 특성을 상대습도에 따라 표현한 것이다. 상대습도의 증가에 따라 선형적인 특성을 나타내었지만 고습 영역에서 기울기가 약간 증가하였다. 상대습도가 0%RH 일 때 캐패시터 값은 55.04 pF이며, 80%RH 일 때 61.49 pF으로 증가하였다. 무기물 감습재료는 잉크병모양의 많은 구멍과 골들이 있어 수분과 반응할 수 있는 표면적은 증가하나, 한번 침투한 수분의 탈착이 어려워 습도에 대한 선형성을 떨어뜨리게 되는 히스테리시스 특성이

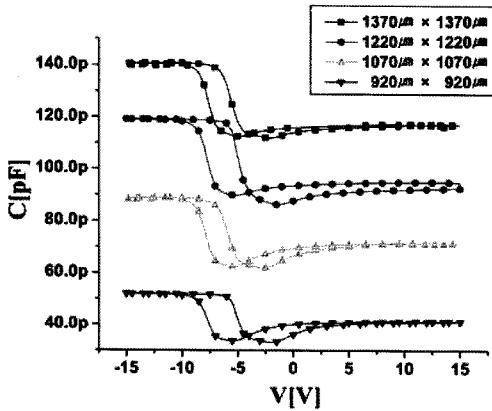


그림 9. 전극면적에 따른 MIS 캐패시터 습도센서의 C-V 특성
Fig. 9. C-V plot of MIS capacitors according to area.

나타나게 된다^[10]. 그림 8에서 MIM 캐패시터의 히스테리시스는 5.8 %FSO로 나타났다.

그림 9는 캐패시터 전극의 면적에 따른 MIS 캐패시터 습도센서의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 전술한 바와 같이 MIS 캐패시터는 실리콘 웨이퍼 위에 산화막과 질화막을 성장하고 그 위에 질화탄소막을 증착한 C₃N₄/Si₃N₄/SiO₂/Si 구조를 가진다. 전반적으로 각각 다른 면적을 가진 MIS 캐패시터 습도센서는 약 -6 V 근방에서 결핍이 일어나기 시작하여 약 -4 V 근방에서 반전이 형성되었다. 그러나 정 전압에서 부 전압으로 전압을 낮춤에 따라 약 3 V 정도의 히스테리시스가 일어남을 알 수 있다. 반도체 기판과 절연막의 인터페이스에는 여러 종류의 양전하가 존재하며, 이들이 이상적인 C-V 특성곡선의 편차를 가져오게 한다. 특히 질화탄소막을 성장하는 과정에서 질화탄소막과 실리콘 질화막의 인터페이스에는 많은 계면 포획전하가 존재하리라 예상된다^[8]. 또한 정 전압에서 부 전압으로 이동할 때 히스테리시스가 생기는 것은 질화탄소막이나 기판과의 인터페이스에 존재하는 유동전하의 이동에 의한 것이다. 질화탄소막은 친수성이 강한 물질이기 때문에 주위의 습기를 쉽게 흡수하고, 수증기와 함께 존재 하던 양이온에 오염되기 쉽다. 이들 양이온은 게이트 인가전압의 극성에 따라 전극 혹은 기판 쪽으로 이동하여 히스테리시스를 일으키게 된다^[7].

그림 10은 상대습도 변화에 따른 지름이 1600 μm인 MIS 캐패시터 습도센서의 C-V 특성을 나타낸 것이다. MIS 캐패시터 습도센서의 상대습도에 따른 캐패시턴스의 변화폭은 앞서 MIM 캐패시터 습도센서의 상대습도에 따른 캐패시턴스의 변화폭보다 더 크게 나타났

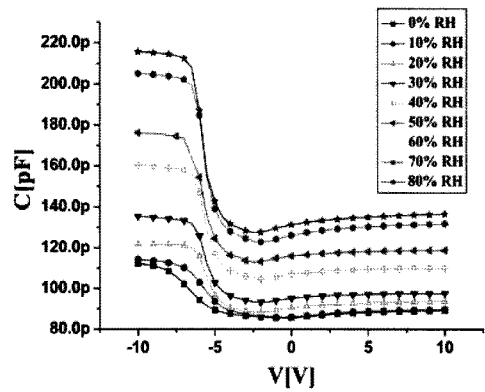


그림 10. 상대습도 변화에 따른 MIS 캐패시터 습도센서의 C-V 특성
Fig. 10. C-V characteristics of MIS capacitors according to relative humidity.

다. 상대습도에 따른 캐패시턴스 변화의 정확한 측정을 위해 0 %RH에서 80 %RH의 범위 내에서 10 %RH 간격으로 측정하였다. 상대습도가 0 %RH일 때의 캐패시턴스는 반전상태의 C_{min} 값과 축적상태에서의 C_{max} 값이 90 pF~112 pF까지 22 pF의 작은 변화폭을 가진 반면 상대습도가 80 %RH 일 때의 캐패시턴스는 136 pF~216 pF까지 80 pF의 큰 변화폭을 가졌다. 또한 상대습도가 증가할수록 인터페이스 상의 결핍에 의해 깊은 결핍(deep depletion)이 생기는 것을 알 수 있다.

그림 11은 그림 10의 결과로부터 상대습도 변화에 따른 캐패시턴스 변화와 수분의 흡착과 탈착 시의 히스테리시스 특성을 상대습도에 따라 나타낸 것이다. 캐

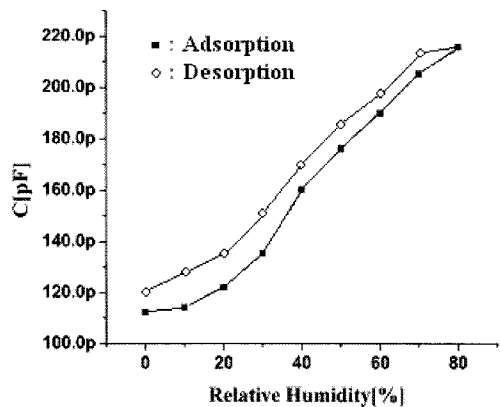


그림 11. 상대습도에 따른 MIS 캐패시터의 캐패시턴스와 히스테리시스 특성
Fig. 11. Capacitance and hysteresis dependence of MIS capacitor on relative humidity.

패시턴스는 상대습도 0 %RH에서 90 pF, 80 %RH에서 136 pF로 나타났고, 20 %RH 이상의 습도영역에서는 대체적으로 선형적인 특성을 나타내었다. 그러나 히스테리시스는 11.4 %FSO로 비교적 높게 나타났다. MIM 구조와 달리 MIS 구조는 전술한 바와 같이 반도체 기판과 절연막의 인터페이스의 양전하가 존재하기 때문에 이들이 C-V 특성의 편차를 가져오기 때문이다. 또한 MIS 캐패시터는 MIM 캐패시터에 비해 저습영역에서 기울기가 감소하는 것은 주입된 수증기와 함께 존재하던 양이온이 이온 전달에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다^[8].

4. 결 론

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 통해 증착된 질화탄소막을 이용하여 MIM구조의 캐패시터형 습도센서와 MIS구조의 캐패시터를 제작하고 감습특성 및 정전용량-전압 특성을 분석하였다.

MIS와 MIM 캐패시터형 질화탄소막 습도센서 모두 상대습도가 증가함에 따라 질화탄소막의 유전을 증가로 인해 캐패시턴스의 값도 증가하였다. 정전용량-전압 특성분석을 통해 상온에서 질화탄소막의 비유전율 값은 3.12에서 4.32까지 전체적으로 낮은 유전상수 값을 가졌으며, 질소의 분압에 대해 점차 증가하였다. 강한 반전 영역에서 습도가 0 %RH에서 80 %RH로 변할 때 캐패시턴스 값은 MIM(1370 × 1370 μm²)과 MIS(지름: 1600 μm)구조에서 각각 55 pF에서 61 pF와 90 pF에서 136 pF으로 증가하였다.

이상의 결과를 통해 본 연구에서 증착된 질화탄소막은 습기에 반응하는 감습물질로서 적합함을 보였고, MIS와 MIM 구조의 캐패시터형 습도센서 공히 상대습도에 따라 캐패시턴스가 선형적으로 증가하였다. 그러므로 실리콘 기판을 기반으로 하는 반도체 공정에 적용하여 마이크로 습도센서의 제작이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 경남대학교 학술연구장려금 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science*, vol. 245, pp. 841, 1989.
- [2] D. Marton, K. J. Boyd, and J. W. Rabalais, "Synthesis of carbon nitride", *International Journal of Modern Physics B*, vol. 9, no. 27, pp. 3527, 1995.
- [3] C. M. Sung and M. Sung, "Carbon nitride and other speculative superhard materials", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 43, pp. 1, 1996.
- [4] 이성필, S. Chowdhury, "폐닝 소스 스퍼터링 장치를 이용한 결정성 질화탄소막의 성장 및 물리적 특성", *센서학회지*, 제9권, 제3호, pp. 93-103, 2000.
- [5] J. G. Lee and S. P. Lee, "Nano-Structured Carbon Nitride Film for Humidity Sensor Applications", *J. Korean Phys. Soc.* vol. 45, no. 3, pp. 619, 2004.
- [6] J. G. Lee and S. P. Lee, "Humidity sensing properties of CN_x film by RF magnetron sputtering system", *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 450, 2005.
- [7] J. G. Lee and S. P. Lee, "Characterization of crystalline carbon nitride films deposited on Si and Si₃N₄/Si substrate by RF magnetron sputtering system with DC bias", *J. Electroceram.*, vol. 13, pp. 321, 2004.
- [8] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, pp. 423-435, 1982.
- [9] S. P. Lee and Y. K. Yoon, "Hygroscopic characteristics of TiO_{2-x} thin film humidity sensors by RF magnetron sputter", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 7, no. 2, pp. 79-83, 1998.
- [10] S. P. Lee and S. Chowdhury, "Performance of differential field effect transistors with porous gate metal for humidity sensors", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 8, no. 6, pp. 8-13, 1999.

김 성 업



- 2005년 경남대학교 전자공학과 졸업 (공학사)
- 2005년~현재 경남대학교 대학원 전자공학과 석사과정
- 주관심분야 : 반도체센서, 질화탄소막 습도센서

이 지 공



- 2003년 경남대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
- 2003년~현재 경남대학교 대학원 전자공학과 박사과정
- 주관심분야 : 질화탄소막 습도센서, 센서 시스템, 반도체 센서 모델링

장 중 원



- 2005년 경남대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
- 2005년~현재 경남대학교 대학원 전자공학과 박사과정
- 주관심분야 : 반도체센서, USN용 센서 개발

이 성 필



- 1989년 경북대학교 전자공학과(공학박사)
- 1988년~현재 경남대학교 전자공학과 교수
- 주관심분야 : 센서재료 및 시스템, 반도체센서, MEMS