

CNT 습도센서의 플라즈마처리 효과와 선택성 특성

Plasma Process Effect and Selectivity Characteristics of Carbon Nanotube Film Humidity Sensor

박 찬 원*
Park, Chan-Won

Abstract

CNT(carbon nanotube) humidity sensors with plasma treated electrodes exhibit a much faster response time and a higher sensitivity to humidity, compared to untreated CNT and porous Cr electrodes. These results may be partially due to their percolated pore structure being more accessible for water molecules and for expending the diffusion of moisture to the polyimide sensing film, and partially due to the oxygenated surface of CNT films. This paper shows a plasma process effect and selectivity characteristics of CNT film humidity sensor.

키워드 : 카본나노튜브, 플라즈마처리, 습도센서
Keywords : carbon nanotubes, plasma process, humidity sensor

1. 서론

최근에 기존 센서들의 제작과 특성을 개선하기 위한 새로운 물질로서 탄소나노튜브 (carbon nanotubes : CNT) 에 관한 연구가 진행되어 왔다. CNT는 우수한 전자메카니즘 특성으로 새로운 센서 물질로 활발히 연구되고 있는 중이다[1]~[3].

현재까지 CNT 네트워크를 이용한 정전용량형 습도 센서는 CNT를 감습막으로 사용하여 수분에 대한 변화를 연구하였다[4][5]. Yeow[4]은 두 평행판 전극 중 한 면에 다중벽 탄소나노튜브 (Multiwall carbon nanotube, MWCNT)를 증착시켜 감습막으로 사용하였고 이에 대한 감도 특성과 반복성이 우수하다는 것을 보였다. 하지만, 감도가 비선형적이며 고습에서만 우수한 결과를 보였고 응답 속도 또한 매우 느린 것으로 나타났다. Yu[5]는 MWCNT와 Poly (ethyleneimine)를 layer by layer 공법으로 다층 박막을 제작하여 습도에 대한

변화를 연구하였다. 5~85%RH 습도 범위에서는 감도가 우수하지만 85%RH이상의 영역에서는 비선형으로 나타나며 센서의 흡습 응답 시간에 비해 탈습 시간이 매우 느린 것으로 나타났다.

본 연구는 기공이 균일하게 분포하며 높은 다공성을 갖는 MWCNT 박막을 정전용량형 습도 센서의 상부 전극에 적용함으로써 전극 표면에 흡착된 물 분자가 다수의 기공을 통하여 감습막에 신속히 침투할 수 있도록 하는 것에 목적이 있다.

이에 대한 연구로 CNT 박막이 습도 센서의 전극으로써 적합한지를 평가하고 센서에 적용하여 응답 특성을 살펴보았다. 또한 기존의 제품화된 정전용량형 센서에서 사용하는 다공성 금속 전극을 동일한 구조의 센서로 제작하여 CNT 전극 기반의 센서와 특성을 비교하였다. 결과적으로 기존 상용화된 습도 센서의 상부 전극을 대체함으로써 응답 시간 문제를 극복할 수 있다.

또한 CNT로 이루어진 상부 전극에 산소 플라즈마를 이용한 표면 처리 공정을 추가하였다. 최적의 조건을 갖는 플라즈마 처리된 MWCNT (Plasma treated MWCNT, p-MWCNT) 전극을

* 강원대학교 전기전자공학과 교수

통해 초고속, 고감도의 정전용량형 습도 센서를 구현하였다[6]~[9]. 본 연구에서는 CNT습도센서를 제작하고 플라즈마처리 효과와 이에 대한 습도센서의 주요한 특성인 응답특성과 선택성을 분석하고자 하였다.

2. CNT 습도센서의 설계와 제작

그림 1은 CNT 습도센서의 주요 제작 공정을 보여준다. 기판으로는 실리콘과 유리웨이퍼가 사용되었고 먼저 Cr 하부전극 막이 PECVD법으로 실리콘웨이퍼 위에 성장되고 폴리이미드막은 스핀코팅방법으로 도포하고 350°C에서 1시간 큐어링하였다. 폴리이미드막의 감습막이 제작되었고 그위에 다시 스프레이코팅법으로 CNT 상부전극이 제작되었다. 이하 각 단계별 세부 내용은 다음과 같다.

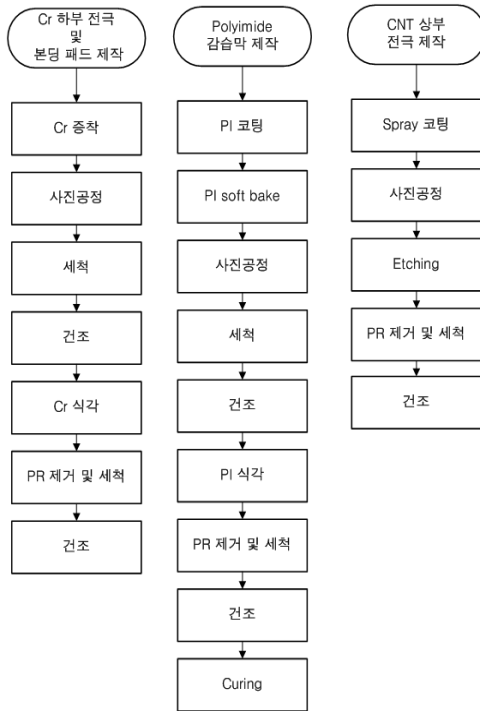


그림 1 CNT 습도센서의 주요 제작 공정

2.1 Cr 하부전극 및 본딩패드형성

그림 2와 같이 2000Å 두께의 크롬 전극을 E-beam evaporator를 이용하여 증착 하였으며, Cr 증착 조건은 표 1과 같다.

크롬을 증착 시킨 후, 양성 감광제(positive photo resist, PR) AZ1512 를 스핀 코팅(spin coating, 1000rpm, 10초/2000rpm, 30초/500rpm, 5초)하고 핫플레이트(hot plate)에서 60초 소프트 베

이킹(Soft baking)하였다. 전극 마스크를 이용하여 21초 동안 UV 노광을 실시하였다. PR Developer 인 CD 30 용액에 60초간 담그는 과정을 통하여 크롬 전극 위에 PR 패턴을 형성하였다. 그 후 하부 전극 패터닝을 위해, 크롬 부식액 Cr-7에 120초 동안 담가 습식 식각을 하였다. 마지막으로 PR 을 아세톤으로 제거 후, 메탄올-D.I.water 순으로 각 1분씩 세척하고 N₂로 건조하였다.

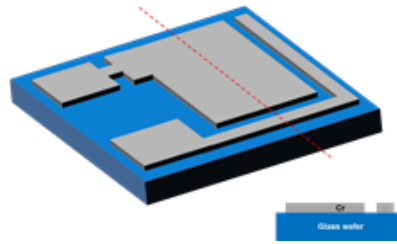


그림 2 하부전극 및 본딩패드 형성

표 1 Cr 전극 증착 조건

Gas flow(sccm)	Pressure (torr)	Temperature (°C)	Power (W)	Depo. Rate (Å/sec)
N ₂				
20	5	25	400	1.5

2.2 폴리이미드 감습막 형성

본 연구에서 사용된 폴리이미드는 HD Microsystems사의 PI-2545이며, 냉장 보관 중인 폴리이미드 용기 내부에 습기가 맺히는 것을 피하고, 폴리이미드가 안정화된 상태에서 사용하기 위해 냉장실에서 꺼내어 12시간 동안 상온에 방치 후 사용하였다. 폴리이미드를 코팅(2000rpm, 10초/5000rpm, 30초/500rpm, 5초)한 후, vacuum oven(110°C, 10분)을 이용하여 폴리이미드 내부의 미세 기포 발생을 제거하면서 소프트 베이킹(soft bake) 처리하였다. 완전히 이미드화된 폴리이미드는 대부분의 용제에 용해되지 않으므로 2차 큐어링(curing) 전에 리소그래피(lithography) 공법으로 양성 감광제를 이용해 패턴 형성 후, MIF 300 용액으로 습식 식각(wet etching)을 실시하여 폴리이미드 박막 패턴형성을 하였다. 큐어링은 250°C까지 온도를 올린 후 30분간 유지하고, 그 후에 350°C까지 온도를 올려 60분간 유지 하였다. 큐어링이 끝난 후 90°C이하로 온도를 식힌 후 챔버에서 꺼내었다.

2.3 상부 전극

상부전극은 스프레이코팅으로 CNT코팅을 한 후 사진식각공정으로 패턴을 형성하고 에칭 제거하는

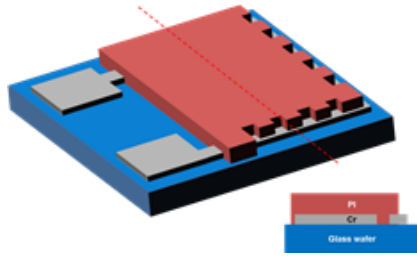


그림 3 Polyimide 감습막의 형성

과정을 거쳐 제작된다. 감습막 패턴 상에 배치되는 상부 전극은 상대적으로 우수한 전기 전도도를 갖는 탄소나노튜브로 이루어진다. 그리고 탄소나노튜브 박막은 높은 다공성 재질로 이루어짐에 따라 상부 전극의 표면에 흡착된 물 분자가 다수의 기공을 통하여 감습막 패턴으로 상대적으로 빠른 속도로 이동할 수 있다. 그 결과 정전용량형 습도센서는 우수한 응답속도와 선행성을 가질 수 있도록 하였다.

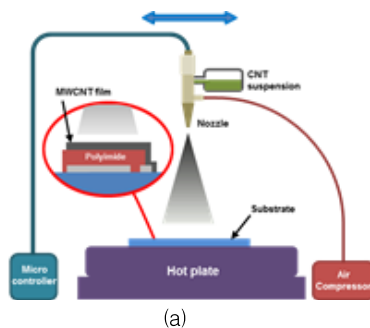
2.4 O₂ 플라즈마 처리

CNT 네트워크 전극 기반의 정전용량형 습도 센서는 최종적으로 산소 분위기 안에서 CNT 상부 전극을 O₂ 플라즈마 처리 한다. 플라즈마 장치는 본 연구실에서 자체 제작하였으며 플라즈마 에칭과 표면 처리에 사용되고 있다. 플라즈마 처리는 전형적인 마일드한 처리 조건으로써, 표 2와 같다.

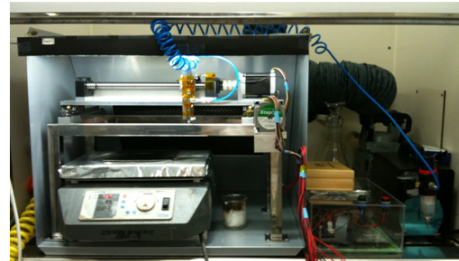
표 2 O₂ 플라즈마의 표면활성화 조건

flow rate	Substrate Temperature	RF power	Treatment time
10sccm	25℃	20W	20s

그림 4는 본 연구에서 사용된 스프레이 코팅 장치의 개요도(a)와 사진(b)을 보여준다.



(a)



(b)

그림 4 스프레이 코팅장치의 개요도(a)와 사진(b)

3. 결과 및 고찰

3.1 CNT 전극의 특성

본 연구에서는 71nm 두께의 CNT 네트워크 표면을 각기 다른 조건으로 O₂ 플라즈마 처리하여 CNT막 표면의 결합정도를 SEM 사진을 통해 살펴보았다(그림 5). 이때의 플라즈마 처리 조건은 30sccm, 20W로 설정하였고 처리 시간은 변수로 두었다.

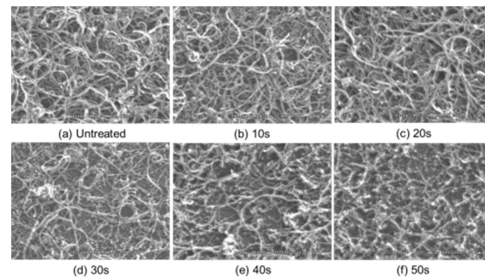


그림 5 플라즈마 처리조건에 따른 CNT 표면변화

그림 5(a)에서는 플라즈마 처리 되지 않은 CNT 네트워크 표면을 보여주고 있다. 그림 (b)-(c)에서는 20초 동안 플라즈마 처리 한 상태의 CNT 표면이며, 나노튜브의 끝부분이 플라즈마 처리로 인해 타격을 받아 뭉친 것과 같은 형상을 보이고 있지만 전체적인 표면의 모습에서 큰 비유를 차지하고 있지는 않는다. 하지만 그림 (d)-(f)와 같이, 20초 이후부터 플라즈마 처리를 통해 CNT 네트워크 표면에 결합이 생기며 표면 자체의 네트워크 형성에 큰 영향을 끼치는 것을 확인 할 수가 있다.

또한 플라즈마 처리된 CNT 네트워크의 전극 유용성을 평가하기 위해, 플라즈마 처리 시간에 따른 표면 저항을 측정하였다(그림 6). 앞서 박막의 두께가 71nm인 일반 CNT 네트워크의 표면저항은 약 800Ω을 나타내었으며, 플라즈마 처리 시간이 길어질수록 표면 저항 값은 비선형적으로 증가하

는 것을 확인하였다. 그리고 위 그래프 상의 변곡점인 20s에서 표면 저항 값은 약 1.8k Ω 을 나타내었다.

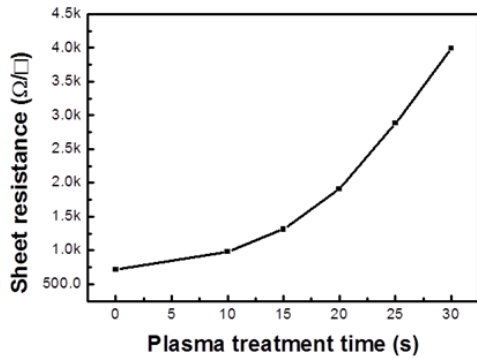


그림 6 플라즈마 처리시간에 따른 표면저항변화

3.2 감도 및 응답 특성

그림 7은 플라즈마 처리 시간에 따른 CNT 네트워크 전극을 이용한 습도 센서의 감도 특성 변화를 나타내었다. 플라즈마 처리 하지 않은 CNT 전극의 습도 센서의 감도(0.450 pF/%RH)는 다공성 Cr 전극을 이용한 센서와 비슷한 감도(0.476 pF/%RH)를 보였다. 하지만 플라즈마 처리 시간을 20초까지 실시하였을 경우, 감도는 최대 0.647 pF/%RH까지 증가하고 25초부터는 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

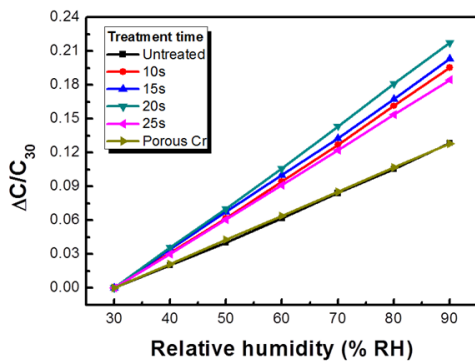


그림 7 플라즈마 처리시간에 따른 감도특성변화

이의 결과를 플라즈마 처리 시간에 따른 감도 그래프로 나타내면 그림 8과 같다. 플라즈마 처리 시간이 20초일 때, 가장 높은 감도를 보였고 기존 감도 특성의 136% 향상된 것을 확인하였다. 이는 CNT 네트워크 표면에 많은 산소기 그룹이 존재하면서도 네트워크가 잘 형성되어 있기 때문이라 여

겨진다.

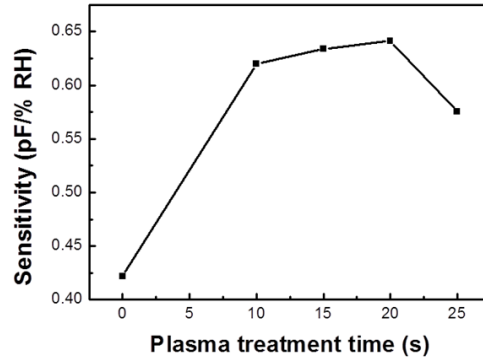


그림 8 정적 응답특성의 플라즈마 처리 최적조건

그림 9는 플라즈마 처리에 따른 감도 특성 실험과 동일한 조건으로 진행한 CNT 네트워크 전극을 이용한 습도 센서의 응답 속도 특성을 나타낸다. 이미 다공성 Cr 전극 기반의 습도 센서보다 응답 속도 면에서 우수한 특성을 보인다는 것을 확인했다. 그렇지만 플라즈마 처리를 통해 더욱 향상된 응답 속도를 그림 9에서 확인할 수 있었다. CNT 네트워크 전극 기반의 습도 센서는 응답 시간이 2.5초의 고속 응답을 보이는 반면, 플라즈마 처리한 CNT 네트워크(p-CNT) 전극의 습도 센서 응답 시간은 20W, 20s, 30sccm 조건에서 1.75초의 초고속 응답 시간을 보였다.

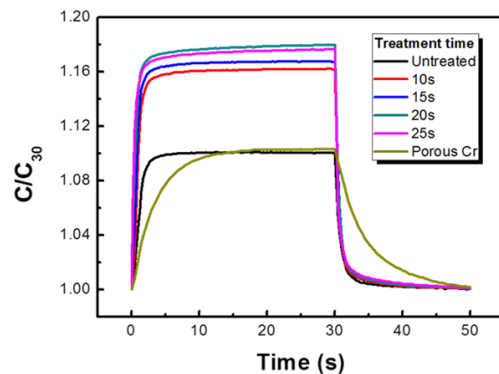


그림 9 플라즈마 처리시간에 따른 응답속도특성

3.3 선택성 특성

습도 센서는 기체 센서이므로 물분자가 아닌 다른 기체와 반응하지 말아야 한다. 이를 습도 센서의 선택성(selectivity)이라 하는데 습도 센서의 주요한 성능 척도가 된다. 본 연구에서 이러한 선택성을 평가하기 위하여 그림 10과 같이 장치를 제작하고 대표적인 반응가스로서 암모니아(NH₃)를 용기속에

질소가스와 함께 purge시켜 시간에 대한 반응을 평가하였다. 이때 비교를 위하여 본 연구에서 제작한 CNT전극과 기존의 Cr전극에 대하여 측정하였다.

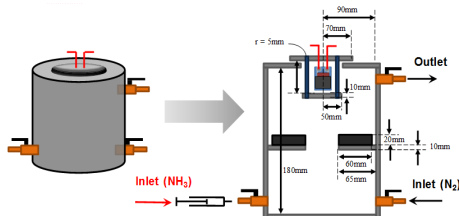
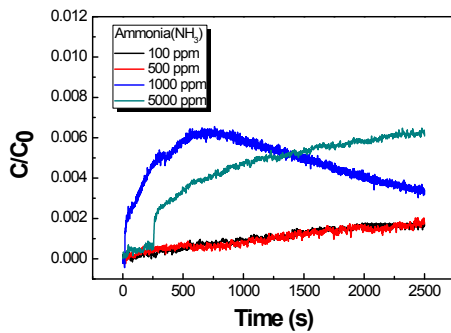
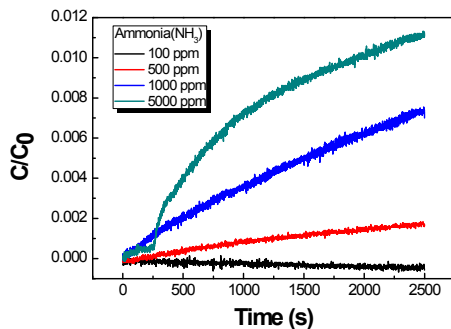


그림 10 습도 센서 선택성 측정 시스템



(a)



(b)

그림 11 암모니아가스의 농도에 대한 선택성 반응비교 (a) CNT 전극 (b) Cr 전극

그림 11은 그림 10의 실험장치에서 암모니아의 농도를 100ppm에서 5000ppm 범위의 4가지 농도에서 CNT 전극과 Cr 전극의 습도센서에 대하여 출력변화의 반응을 관찰한 결과이다. 그림에서처럼 CNT 전극의 경우 500ppm까지는 정전용량의 변화가 겨우 0.3pF밖에 변화하지 않을 정도로 암모

니아 기체에 대한 반응이 적었으며 Cr전극의 경우는 시간이 지날수록 반응의 더욱 크게 나타났다. 좀더 많은 실험을 필요로 하나 CNT 전극의 선택성에 대한 특성도 양호하게 나타난 것으로 평가된다.

4. 결론

본 연구에서는 반도체 공정기술을 이용하여 플라즈마 처리된 다중 벽 탄소나노튜브 네트워크 박막을 폴리이미드 정전용량형 습도 센서의 상부 전극으로 이용하여 응답 특성을 평가하였다. 또한, 플라즈마 처리를 통해 CNT 전극 기반으로 한 습도 센서의 감도와 응답 속도를 향상시킬 수 있었고, 이는 플라즈마 처리된 폴리이미드 영향이 아닌, 플라즈마 처리를 통해 생성된 CNT 표면의 기능화 그룹으로 인하여 습도 센서의 향상된 응답 특성과 습기 이외의 가스에 비교적 덜 반응하는 선택성 특성을 관찰 할 수 있었다. 본 연구의 결과는 최근의 공조시스템이나 자동차의 습도센서에의 적용 가능성을 기대한다.

참고 문헌

- [1] C.W. Meyer, D.C. meier, C.B. "Montgomery and S. Semancik, "Temperature measurements of microhotplates using fluorescence thermometry", Sens. Act. A, 127, pp.235, 2006.
- [2] K.D. Benkstein, S.Semancik, " Mesoporous nanoparticle TiO2 thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms", Sens. Act. B, 113, pp.445, 2006.
- [3] C.A. Pryde, " IR studies of polyimides. I. Effects of chemical and physical changes during cure", J. Polym. Sci.:Part A:Polym. Chem., 27, pp.711, 1989.
- [4] J.T.W. Yeow, J.P.M. She, "Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor", Nanotechnol 17 pp.5441-5448, 2006.
- [5] H. Yu, T. Cao, L. Zhou, E. Gu, D. Yu, D. Jiang, "Layer-by-Layer assembly and humidity sensitive behavior of poly(ethyleneimine)/multiwall carbon nanotube composite films", Sens. Act. B 119, pp.512-515, 2006.
- [6] T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, "Surface modification of multi-walled carbon

- nanotubes by O₂ plasma”, App. Sur. Sci., 253, pp.8945-8951, 2007.
- [7] H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, Y.J.Kim, K.Tantrakarn, “Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper”, Chemical Physics Letters, 414, pp. 444-448, 2005.
- [8] T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, “Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma”, App. Sur. Sci., 253, pp.8945-8951, 2007.
- [9] S. Kim, J. Yim, X. Wang, D.D.C. Bradley, S. Lee, J.C. deMello, “Spin- and spray-deposition single-walled carbon-nanotube electrodes for organic solar cells”, Adv. Funct. Mater. 20 pp.2310-2316, 2010.