

결정성 질화탄소막의 습도 감지특성에 관한 연구

이지공, 하세근, 김정훈, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

A study on the humidity sensing properties of crystalline carbon nitride films

Ji Gong Lee, Se Guen Ha, Jung Hun Park and Sung Pil Lee
Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam University

Abstract

Crystalline carbon nitride films have been attempted for an application of humidity sensors. The films were deposited on Al_2O_3 substrate having interdigitated electrodes by reactive RF magnetron sputtering system. The film revealed a good humidity-resistance characteristics as well as humidity-capacitance ones in the humidity range of 10 ~ 95 RH(%). Temperature dependence was also investigated. These results suggest that carbon nitride film have a possibility for a new humidity-sensitive materials.

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

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 일부결정성을 제외하고는 대부분이 비정질형태였다. 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.

지금까지의 발표된 대표적인 습도센서의 형태는 세라믹형[4], 후막형[5], 박막형[6] 및 CMOS 공정을 사용한 캐패시터형[7]등이 있다. 이중 세라믹형이나 후막형은 제조공정은 비교적 간단하나 재생

산성이나 오염에 대한 저항성 등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 CMOS 커패시터형은 공정상의 복잡성이 문제가 되고 있다. 주로 사용된 감습 재료에 따라 분류해 보면 반도체계[8], 금속 산화물 및 세라믹계[9], 고분자계[10]등이 대표적이다. 그러나 대부분의 감습 물질은 일장일단의 다양한 특성을 지니고 있어 실제 적용에 있어 필요로 하는 요구사항을 충족시키지 못할 때가 많다. 즉 새로운 특성을 지닌 감습 물질을 찾는 일은 지금도 습도 제어의 핵심 요소 중의 하나이다.

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성막된 결정성 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고 새로운 감습 재료로서의 가능성을 확인하였다. 성막된 막의 결합구조와 표면 성장 상태를 관찰하기 위해 FTIR과 SEM을 사용하였다. 습도에 따른 저항과 커패시턴스 변화를 확인하고 온도에 따른 감습 특성의 변화를 측정하였다.

2. 실험

질화탄소막을 증착하기 전에 초음파 세척기로 세척된 알루미늄 기판을 준비하고, 스크린 프린트 기법으로 빗살무늬(interdigitated electrodes) 형태의 Ag 전극을 형성하였다. 150 °C에서 1시간 동안 베이킹을 한 후 아세톤과 알콜로 세척을 하였다. 준비된 기판을 스퍼터의 기판홀더에 장착하고 조건에 따라 질소와 아르곤의 비, 파워, 온도, 시간 등을 조절하였다. 스퍼터링 장치는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치이며, RF 파워를 사용하고 필요에 따라 DC 바이어스를 인가하였다. 사용된 스퍼터링 장치에 대해서는 선행된 연구논문에 상세히 설명이 되어있다[11]. 완성된 샘플은 실버페이스트로 전극을 형성한 후 건조하였다.

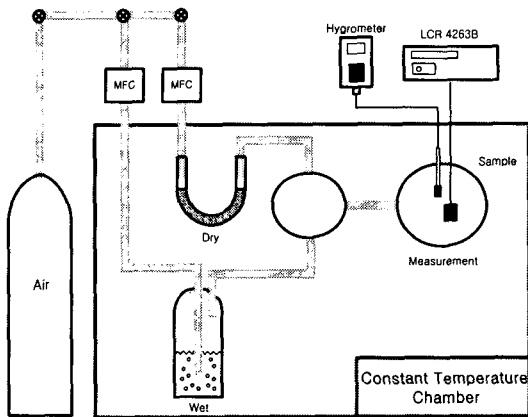


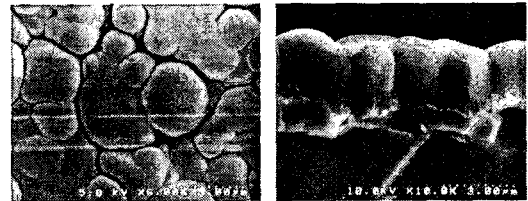
그림 1. 습도 측정장치의 계략도.

준비된 샘플의 감습 특성을 조사하기 위하여 항온 챔버를 사용하였고, 특히 가능한 모든 장치를 챔버 내부에 집어넣어 온도의 영향을 최소화하였다. 주입 가스는 수분이 포함되어 있지 않은 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. 물이 든 플라스크는 가습용으로, 실리카겔 필터관은 제습용으로 사용되었고 MFC를 통해 유입되는 공기의 양을 조절하여 습도를 제어하였다. 챔버의 온도는 항온 챔버의 히터와 냉각장치를 이용하여 항상 일정한 값을 유지하게 하였다. 측정용 챔버에는 준비된 시료와 온도센서, 그리고 값을 비교하기 위한 상업용 습도센서를 삽

입하였다. 샘플은 LCR(HP 4263B) 메타로 습도에 따른 저항과 커패시턴스의 변화를 관찰하였다. 분석을 위해 100 kHz, 1000 mV의 교류신호를 인가하였다. 그림 1은 본 측정 장치의 계략도이다.

3. 결과 및 고찰

주사전자현미경(ABT - 32, TOPCON, Japan)을 사용하여 성막된 막의 표면을 관찰하였다. 그림 2는 알루미늄 기판 위에 70 % 질소비와 300 W의 파워에서 1시간 동안 스퍼터링한 질화탄소막의 표면(그림 2(a)) 및 측면(그림 2(b)) 사진이다. 이때 직류 바이어스 전압은 인가되지 않았으며, 기판은 챔버와 함께 접지시켰다. 챔버는 200 °C로 가열하였으며, 기판과 타겟 간의 거리는 6 cm로 하였다. 그림 2(a)에서 나타났듯이 결정립 모서리가 120°의 각을 가지면서 육각형 형태를 나타냄을 알 수 있다. 즉 알루미늄 위에 성장한 질화탄소막은 육방정계 구조의 특정한 결정성을 지니고 있음을 알 수 있다. 결정립의 크기는 약 2.5 μm로 관측되었고, 일부 결정립들은 서로 만나지 않으면서 성장하였다. 즉 이와 같은 그레인 성장구조는 표면에서 외부 습기 및 가스와 화학적 반응을 할 수 있는 유효 표면적이 넓어지므로 감습 특성을 높이는 데 좋은 장점이 될 수 있다.



(a) (b)

그림 2. 알루미늄 기판 위에 성장한 질화탄소막의 SEM사진 (a) 표면, (b) 측면.

FTIR을 이용하여 CN막의 결합 상태와 분자 결합구조를 조사하였다. 그림 3은 200 W의 RF 파워와 -60 V의 DC 바이어스를 인가하여 석영 기판위에 60분 동안 증착한 질화탄소막의 반사형 FTIR 흡수 패턴이다. 질소 농도에 따른 특성을 나타내었고, 비교를 위해 성막되지 않은 석영 기판의 측정 결과도 함께 나타내었다. 세 샘플 모두 β-C₃N₄의 흡수 파장인 1529 cm⁻¹의 피크가 나타났고 α-C₃N₄

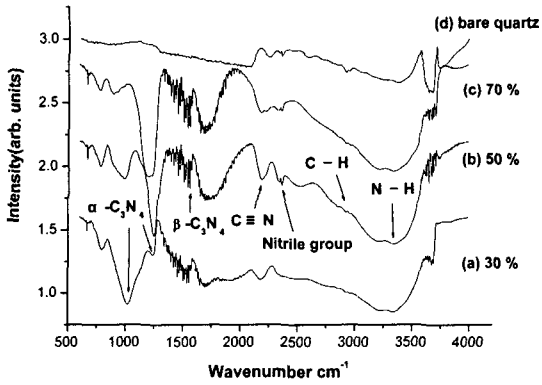
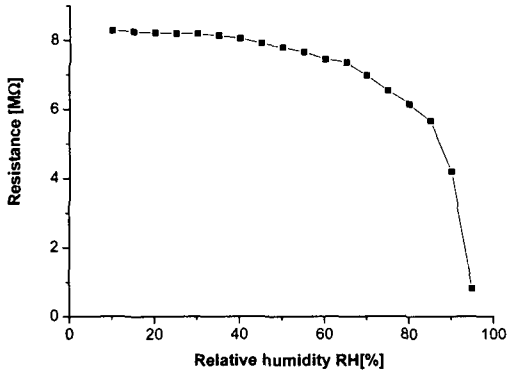
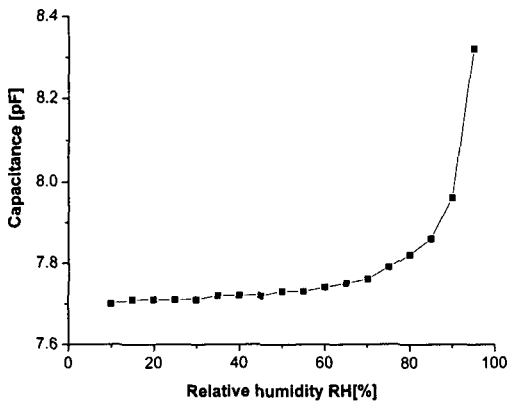


그림 3. 질소 농도에 따른 CN막의 FTIR 흡수 스펙트럼.



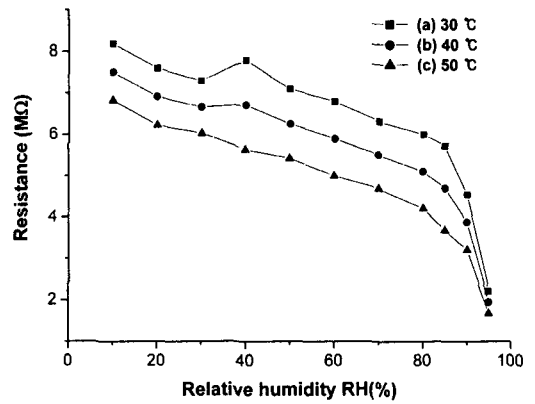
(a)



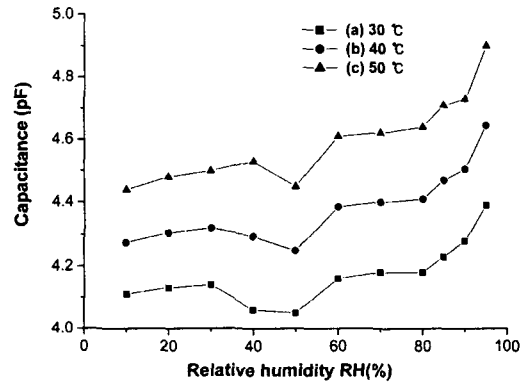
(b)

그림 4. 상대습도에 따른 저항(a)과 커패시턴스(b) 변화.

와 β - C_3N_4 의 흡수파장이 집중되어 있는 1500 cm^{-1} 부근에 피크들이 몰려 있다(α - C_3N_4 : $1257, 1285, 1316, 1336, 1344, 1374\text{ cm}^{-1}$, β - C_3N_4 : $1338, 1448, 1529\text{ cm}^{-1}$). 그림 3(a)부터 3(c)까지 모두에 나타나는 669 cm^{-1} 과 760 cm^{-1} 부근의 피크는 681 cm^{-1} 와 753 cm^{-1} 에 해당되는 α - C_3N_4 피크로 추정된다. 특히 2900 cm^{-1} 과 2200 cm^{-1} 부근의 C-H와 N-H에 해당되는 피크가 모두 발견되었다. 이는 특히 저진공 스퍼터링에서 더 현저하게 나타나며 이와 같이 불완전하게 결합된 C-H와 C-N의 결합들이 O-H 기들에 흡착 가능한 사이트를 제공하여 감습 특성을 증가시킬 수 있다.



(a)



(b)

그림 5. 상대습도와 저항(a) 및 커패시턴스(b)변화의 온도 의존성.

그림 4는 상대습도에 따른 저항과 커패시턴스의 관계를 나타낸 그래프이다. 사용된 샘플은 N_2/Ar

의 비가 50 %, 200 W의 RF과워에서 1시간 동안 증착되었다. 그림 4(a)에 나타나듯이 상대습도가 증가할수록 저항은 8.2833 MΩ에서 827.63 kΩ로 감소하였다. 저습에서는 저항 변화율이 작지만 75 % 이상의 고습영역에서는 급격하게 감소함을 알 수 있다. 그림 4(b)는 습도에 따른 커패시턴스의 영향을 나타낸 것이다. 저항의 변화와는 반대로 상대습도가 증가할수록 커패시턴스 값은 증가하는 특성을 나타내었다. 습도에 따른 상대적 기율기 특성은 유사한 경향을 나타내었다. 특히 고습영역에서 센서의 동작이 매우 안정적으로 나타났으며, 상대습도가 100 % 일 때 20 kΩ까지 큰 변화폭을 보였다. 이와 같은 특성을 이용하여 고습영역의 정밀하고 세분화된 습도 감지나 결로 센서 등에 응용이 가능할 것이다.

그림 5는 70 % 질소농도에서 성막된 질화탄소막의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다. 사용된 샘플은 200 W 과워에서 1시간 증착 하였다. 그림 5(a), (b)에서 나타난 것과 같이 온도가 30 °C에서 50 °C로 증가할수록 전체적인 저항의 값은 감소하였고, 커패시턴스 값은 증가하였다. 온도에 따라 저항의 절대값은 달라졌지만 상대습도에 따라 변화하는 기율기 값이 일정하므로 온도의 영향에 무관하게 상대습도를 나타낼 수 있다. 특히 질화탄소막의 열적 안정성을 고려한다면 고온에서의 습도 측정이 가능할 것으로 예상된다. 그림 5에 나타난 샘플에서는 커패시턴스 특성보다 저항 특성이 안정하게 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성막된 결정성 질화탄소막의 감습 특성에 대해 조사하였다. 표면적이 넓게 성장한 그래인 구조와 결합을 가진 CH 및 NH 결합이 OH기와 결합할 수 있는 사이트를 제공하여 감습 특성을 증가시킨 것으로 사료된다. 습도가 증가함에 따라 부 저항 특성을 나타냈고 고습영역에서 큰 기율기 값을 가지며 안정한 동작 특성을 나타내었다. 또한 온도에 따라서도 동일한 기율기를 가지므로 온도에 영향을 최소화 할 수 있다. 특히 질화탄소막의 열적 안정성을 고려한다면, 고온용 습도센서로 응용이 가능하다. 결론적으로, 적당한 구조와 질화탄소막의

조성비를 조절한다면 고습영역에서의 정밀한 습도 센서나, 결로 센서로서 응용이 가능할 것이다.

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] N. Yamazoe and Y. Shimizu, "Humidity sensors: principles and application", *Sensors and Actuators*, Vol. 10, p. 379, 1986.
- [5] W. Semtana and W. Wiedermann, *Proc. 4th European Hybrid Microelectronics Conf.*, Copenhagen, Denmark, May, p. 203, 1983.
- [6] M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, *Sensors and Actuators*, Vol. 4, p. 307, 1983.
- [7] M. Parameswaran, H. P. Baltes, M. J. Brett, D. E. Fraser and A. M. Robinson, *Sensors and Actuators*, Vol. 15, p. 325, 1988.
- [8] S. P. Lee and K. J. Park, "Humidity sensitive field effect transistors," *Sensors and Actuators*, Vol. 35-36, p. 80, 1996.
- [9] T. Nitta, Z. Terada, S. Hayakawa, "Humidity-sensitive electrical conduction of MgCr₂O₄-TiO₂ porous ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 63, p. 295, 1980.
- [10] Y. Sakai, Y. Sadaoka and Fukumoto, "Humidity-sensitive and water-resistive polymeric materials", *Sensors and Actuators*, Vol. 13, p. 243, 1988.
- [11] 이지공, 하세근, 이성필, "반응성 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소막의 결정성 분석", *한국전기전자재료학회 2003학계학술대회 논문집*, Vol. 4. No. 1. p. 164, 2003.