

결정성 질화탄소막의 습도 감지특성에 관한 연구

A Study on the Humidity Sensing Properties of Crystalline Carbon Nitride Films

이지공^{1,a}, 하세근¹, 김정훈¹, 이성필¹
(Ji Gong Lee^{1,a}, Se Guen Ha¹, Jung Hun Kim¹, and Sung Pil Lee¹)

Abstract

Crystalline carbon nitride films were attempted for an application of humidity sensors. The films were deposited on Al₂O₃ 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 the carbon nitride film has a possibility for new humidity-sensitive material.

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 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.

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 제

생산성이나 오염에 대한 저항성 등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 CMOS 캐패시터형은 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. 만약 질화탄소막이 감습 물질로 사용될 수 있다면 스퍼터나 CVD (chemical vapor deposition)와 같은 기본적인 반도체 제조공정에 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.

본 연구에서는 질화탄소막 성막에 많이 사용되는 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성막된 결정성 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고 새로운 감습 재료로서의 가능성을 확인하였다. 성막된 막의 결합구조와 표면 성장 상태를 관찰하

1. 경남대학교 전기전자공학부
(경남 마산시 월영동 449)

a. Corresponding Author : arie198@mail.kyungnam.ac.kr
접수일자 : 2004. 2. 12
1차 심사 : 2004. 3. 11
심사완료 : 2004. 3. 31

기 위해 푸리에변환 적외선 분광기(fourier transform infrared, FTIR)와 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하였다. 그리고 정량분석을 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 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 프린팅 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 연구논문에서 상세히 설명이 되어있다[11,12]. 완성된 샘플은 실버페이스 트로 전극을 형성한 후 120 °C에서 30 분간 건조하였다.

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 공기(dry air)를 사용하였고, 각각의 MFC(mass-flow controller)를 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 습도센서(Control Company, Accuracy: $\pm 1.5\%$ RH, Calibration complies with ISO 17025)를 삽입하였다. 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.

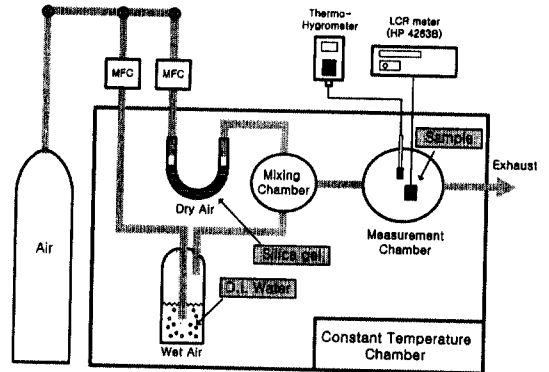


그림 1. 습도 측정 장치의 계략도.

Fig. 1. Block diagram for measurement of humidity sensors with constant temperature chamber.

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 1 시간 동안 스퍼터링한 질화탄소막의 표면(그림 2(a)) 및 측면(그림 2(b)) 사진이다. 이때 직류 바이어스 전압은 인가되지 않았으며, 기판은 챔버와 함께 집지시켰다. 챔버는 200 °C로 가열하였으며, 기판과 타겟 간의 거리는 6 cm로 하였다. 그림 2(a)에서 나타나듯이 일부 결정립 모서리가 120°의 각을 지닌 육각형 형태와 유사하다. 결정립의 크기는 약 2.5 μm 로 관측되었고, 일부 결정립들은 서로 만나지 않으면서 성장하였다. 즉 이와 같은 그래인 성장구조는 표면에서 외부 습기 및 가스와 화학적 반응을 할 수 있는 유효 표면적이 넓어지므로 감습 특성을 높이는 데 좋은 장점이 될 수 있다.

그림 3은 200 W의 rf 파워를 인가하여 석영 기판위에 1 시간 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 - C_3N_4 의 흡수 파장인 1529 cm^{-1} 의 피크가 나타났고 α - C_3N_4 와 β - C_3N_4 의 흡수 파장이 집중되어 있는 1500 cm^{-1} 부근에 피크들이 몰려 있다(α - C_3N_4 : 1257, 1285, 1316, 1336, 1344, 1374 cm^{-1} , β - C_3N_4 : 1338, 1448, 1529 cm^{-1}). 그림 3(a)부터 3(c)까지 모

두에 나타나는 669 cm^{-1} 과 760 cm^{-1} 부근의 피크는 681 cm^{-1} 와 753 cm^{-1} 에 해당되는 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 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[2,3].

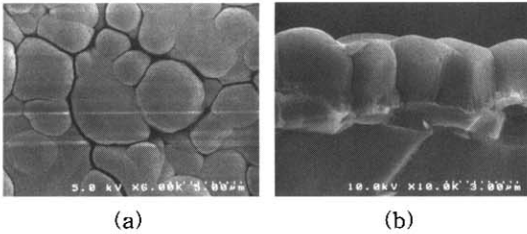


그림 2. 알루미나 기판 위에 성장한 질화탄소막의 SEM사진(70 % 질소농도와 300 W의 rf 파워에서 1 시간 동안 성장): 표면(a), 측면(b).
 Fig. 2. SEM photographs of CN film on Al_2O_3 (with 300 W rf power and 70 % nitrogen ratio for 1 hr): surface image (a) and cross sectional image(b).

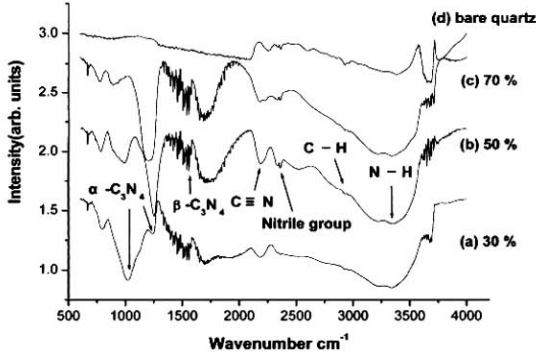


그림 3. 질소 농도에 따른 CN막의 FTIR 흡수 스펙트럼(200 W rf 파워에서 1 시간 동안 성장).
 Fig. 3. FTIR spectra of CN_x films as a function of nitrogen ratio(with 200 W rf power for 1 hr).

그림 4는 질화탄소막 표면의 C 1s와 N 1s의 XPS 스펙트럼을 분석결과로서 성장된 CN_x 의 x 비를 나타낸 것이며, 표 1은 XPS 정량분석으로 CN_x 막의 탄소와 질소의 성분 함유량을 대비한 것이다. N_2/Ar 의 비 3/7에서 증착된 시료의 질소 함유량이 34.3 %로 가장 높았다. 습도 측정을 위해 사용된 시료들은 스퍼터링시 질소농도 30 % ~ 70 %로 조절하였으며, 이때 증착된 질화탄소막의 질소함유량은 대략 32 %정도로 고른 값을 나타내었다. 시료의 분석결과 상기 범위 내에서 성장된 시료들은 사용된 질소가스 농도에 큰 의존성이 없는 것으로 나타났다. 주 시료로 사용된 50 %의 질소 농도에서 성장된 질화탄소막의 질소 함유량은 31.4 %로 나타났다.

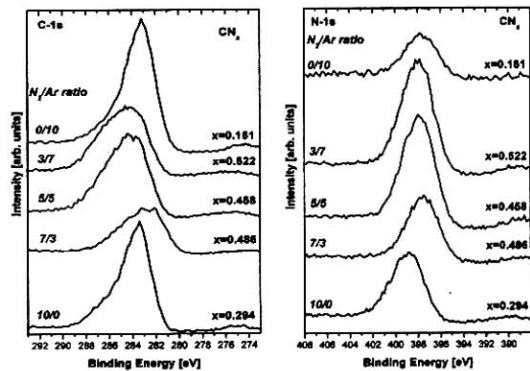


그림 4. 질소농도에 따른 질화탄소막의 XPS C 1s와 N 1s 스펙트럼(200 W rf 파워에서 1 시간 동안 성장).
 Fig. 4. XPS C 1s and N 1s spectrum of CN film as a function of nitrogen ratio(with 200 W rf power for 1 hr).

표 1. 질소농도에 따른 질화탄소막의 화학적 조성.

Table 1. Chemical composition of the carbon nitride films as different N_2/Ar ratio.

N_2/Ar ratio	0/10	3/7	5/5	7/3	10/0
C	86.1%	65.7%	68.6%	67.3%	77.3%
N	13.9%	34.3%	31.4%	32.7%	22.7%

그림 5는 상대습도에 따른 저항과 커패시턴스의 관계를 나타낸 그래프이다. 사용된 샘플은 N_2/Ar 의 비가 50%, 200 W의 rf파워에서 1시간 동안 증착되었다. 그림 5(a)에 나타나듯이 상대습도가 증가할수록 저항은 8.2833 M Ω 에서 827.63 k Ω 로 감소하였다. 저습에서는 저항 변화율이 작지만 75% 이상의 고습영역에서는 급격하게 감소함을 알 수 있다. 그림 5(b)는 습도에 따른 커패시턴스의 영향을 나타낸 것이다. 저항의 변화와는 반대로 상대습도가 증가할수록 커패시턴스 값은 증가하는 특성

을 나타내었다. 습도에 따른 상대적 기울기 특성은 유사한 경향을 나타내었다. 특히 고습영역에서 센서의 동작이 매우 안정적으로 나타났으며, 상대습도가 100% 일 때 20 k Ω 까지 큰 변화폭을 보였다. 이와 같은 특성을 이용하여 고습영역의 정밀하고 세분화된 습도 감지나 결로 센서 등에 응용이 가능할 것이다.

그림 6는 70% 질소농도에서 성장된 질화탄소막의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다. 사용된 샘플은 200 W 파워에서 1시간 증착 하였다. 그림

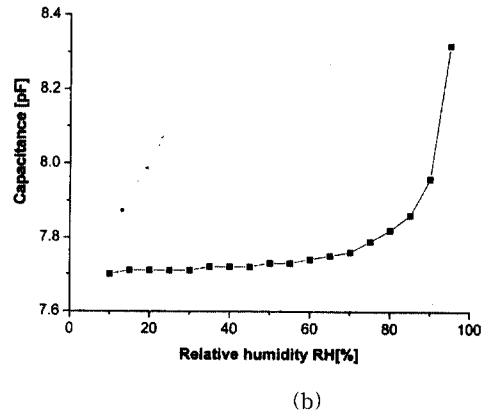
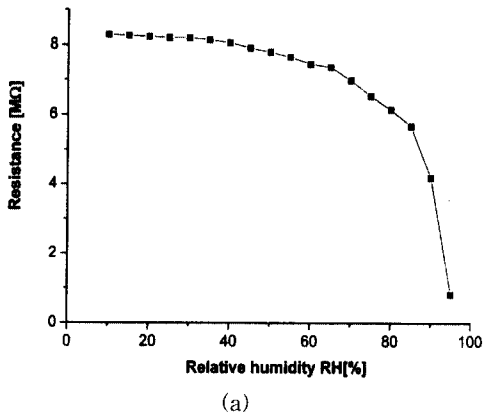


그림 5. 상대습도에 따른 저항(a)과 커패시턴스(b) 변화.

Fig. 5. Resistance dependence(a) and capacitance dependence(b) on the relative humidity for the CNx film.

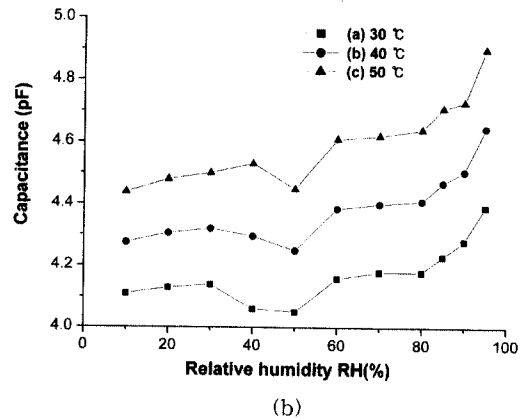
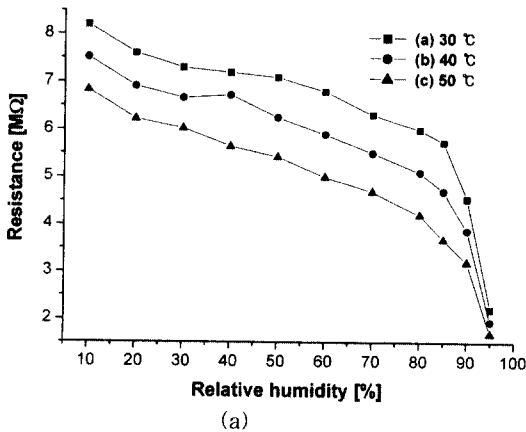


그림 6. 상대습도와 저항(a) 및 커패시턴스(b)변화의 온도 의존성.

Fig. 6. Resistance(a) and capacitance(b) changes to the relative humidity as a function of chamber temperatures for the CNx film.

6(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 기울기 값이 일정하므로 온도의 영향에 무관하게 상대습도를 나타낼 수 있다. 특히 질화탄소막의 열적 안정성을 고려한다면 고온에서의 습도측정이 가능할 것으로 예상된다[13]. 그림 6에 나타난 샘플에서는 커패시턴스 특성보다 저항 특성이 안정하게 나타남을 알 수 있다. 그러나 본 연구실에서 발표한 또 다른 연구 자료에 따르면 센서의 기하학적 구조를 달리하여 반응면적을 넓게 하면 5 - 95 %의 광범위한 상대습도 변화에 대해 안정적이고 보다 선형적인 결과 값을 얻을 수 있었다. 특히 커패시터 형태에서 더 뛰어난 특성을 얻을 수 있었지만 히스테리시스는 조금 높게 나타났다[14].

4. 결 론

반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 성장된 결정성 질화탄소막의 감습 특성을 조사하고 습도센서로서의 응용 가능성을 확인하였다. 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 기울기 값을 가지며 안정한 동작 특성을 나타내었다. 또한 온도에 따라 서로 동일한 기울기를 가지므로 온도에 영향을 최소화할 수 있다. 특히 질화탄소막의 열적 안정성을 고려한다면, 고온용 습도센서로 응용이 가능하다. 결론적으로, 적당한 구조와 질화탄소막의 조성비를 조절한다면 고습영역에서의 정밀한 습도센서나, 결로센서로서 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

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] H. Grange, C. Bieth, H. Boucher, and G. Delapierre, "A capacitive humidity sensors with very fast response time and very low hysteresis", *Proc. of the 2nd IMCS*, Bordeaux, p. 368, 1986.
- [6] M. Hijikigawa, S. Miydshi, T. Sugihara, and A. Jinda, "A thin-film resistance humidity sensor", *Sensors and Actuators*, Vol. 4, p. 307, 1983.
- [7] R. T. Howe and R. S. Muller, "Resonant-microbridge vapor sensor", *IEEE*, Vol. ED-33, No. 4, p. 499, 1986.
- [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, and 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] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 2호, p. 147, 2002.
- [12] 이지공, 하세근, 이성필, "반응성 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소막의 결정성 분석", *전기전자재료학회지*, 4권, 1호, p. 164, 2003.
- [13] 이지공, 이성필, "기관과 성장조건에 따른 질화 탄소막의 결정성장 특성", *전기전자재료학회논문지*, 16, 12호, p. 1103, 2003.
- [14] 이지공, 이성필, "Nanostructured carbon nitride films for humidity sensor application", *3rd International Conference on Advanced Materials and Devices*, Jeju, Korea, p. 177, 2003.