질소 도핑에 따른 Diamond-Like Carbon 박막의 전기저항 변화 및 sp2/sp3 결합 특성 변화에 관한 연구

김정선, 신익호*, 이택동*, 김근홍, 천창환
국방과학연구소 기-5-5, *한국과학기술원 재료공학과

1. 서론: Field emission display로 사용되는 DLC (diamond-like carbon) 박막에 질소를 도핑하여 전자 방출 특성을 향상시켰다고 보고되고 있다. 또한 질소 도핑에 따른 전기전도도 향상 및 원자 결합구조 변화에 대해 보고되고 있지만, laser ablation 방법으로 제조된 DLC에서는 원자 결합구조 변화와 관련된 연구결과는 제시된 바 없었다. 본 연구에서는 laser ablation 방법에 의한 증착 및 질소함량 증가에 따른 전기전도도의 변화를 관찰하고 이 전기전도도의 변화에 대응하는 원자 결합구조의 변화를 투과 EELS (electron energy loss spectrometry)를 이용하여 분석하고자 한다.

2. 실험방법: DLC 박막의 증착은 pulsed Nd-YAG 레이져를 사용하였으며 focused power density는 3x1012W/cm2 였다. Laser ablation에 의한 카본의 증착 도중 기판 주위에 고순도의 질소를 불어 질소를 도핑하였다. 질소의 압력은 0.05mtorr에서 35mtorr까지 변화시켰으며, 각 경우에 DLC 박막내 질소의 함량을 알기 위해 RBS (Rutherford back scattering) 및 EDS (energy dispersive spectrometry)를 사용하였다.

질소 도핑에 따른 DLC박막의 원자 결합구조를 분석하기 위하여 투과 EELS를 이용하였으며, sp2/sp3의 결합분율을 측정하였다. EELS 분석은 JEOL JEM-3000F FEG-투과 전자현미경 및 Gatan GIF-200을 이용하였다. EELS 시편은 DLC박막이 증착된 기판을 HF : HNO3 용액에 넣어 제거하여 DLC 박막만을 구리 grid위에 올리는 방법으로 제조하였다.

열처리 온도 (450-750℃) 및 시간 (5-60min.) 변화에 따른 열처리 효과를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰: 질소 도핑에 따른 전기저항의 변화가 그림 1에 보인다. 질소함량이 15 at.% 까지는 전기전도도가 증가 하고, 15 at.%이상에서는 오히려 다시 전기전도도가 감소 하는 현상이 발견되었다. 표준시편으로 사용된 graphite에서의 EELS 의 carbon (C) k-edge spectrum이 그림 2a에 보인다. 그리고 질소 함량 변화에 따른

Ck-edge spectrum들이 그림 2b에 보인다. J. J. Cuomo *et al.* 의 방법에 의해 sp2/sp3 원자결합의 분율(그림3)을 구하면 15 at.% 까지는 전기전도도가 증가함에 따라서 sp2의 분율이 증가하다가 질소가 더 첨가되면 전기전도도의 감소와 함께 sp2 분율도 감소함을 보인다.

질소가 도핑되지 않은 DLC에서는 열처리온도 증가에 따라 전기전도도가 지속적으로 크게 증가하는 반면에 질소가 들어간 경우에는 그림 4a와 같이 550℃에서 전기전도도가 오히려 감소하는 구간이 존재한다. 이 온도에서 시간에 따른 전기전도도의 변화에서도 이러한 구간이 존재하였다(그림 4b). 이 구간은 도핑된 질소가 탄소와 반응하여 일어난 현상으로 보여진다. 25at. % 질소 시편에서 열처리 전과 열처리(550℃x30min.) 후의 Ck 및 Nk-edge의 sp2/sp3 원자결합의 분율을 측정하였다(그림 5a, b). 열처리 후의 EELS분석에서, 탄소의 Ck-edge에서는 약간의 sp2 분율의 증가가 관찰되는 반면에 질소의 Nk-edge에서는 상대적으로 큰sp2 분율이 감소가 관찰되었다. 따라서 열처리에 의해 C-N의 sp3결합이 증가하고 이러한 탄소와 질소의 원자결합은 전기전도도의 감소에 기여한다.

4. 결론: Laser ablation 방법으로 만들어진 DLC에서 질소도핑에 따른 전기전도도의 변화는 탄소의 sp2/sp3 원자결합의 분율과 직접적인 관련을 가진다. 과도한 질소의 도핑은 오히려 전기전도도를 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 이때의 원자결합은 탄소의 sp2 분율의 증가로 부터 sp3 분율의 증가로 변화되었다.

질소가 도핑된 경우, 열처리온도 및 열처리시간의 변화에서 전기전도도의 증가가 억제되는 특정 구간이 존재하며 이러한 현상은 질소가 탄소와 결합하여 sp3결합을 이루는 것에 기인한다.

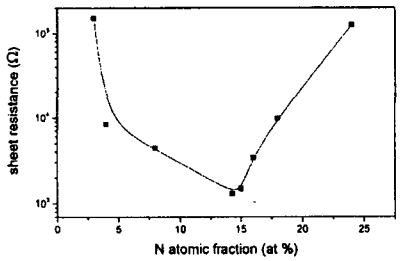
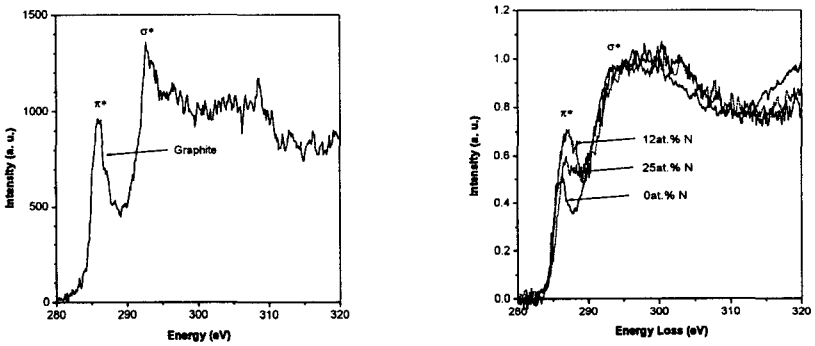


Fig. 1. Sheet resistance vs. N atomic fraction



(a) (b)

Fig. 2. (a) EELS spectrum showing CK edge of graphite, (b) and CK edges of various DLCs.

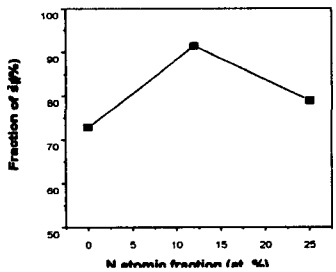
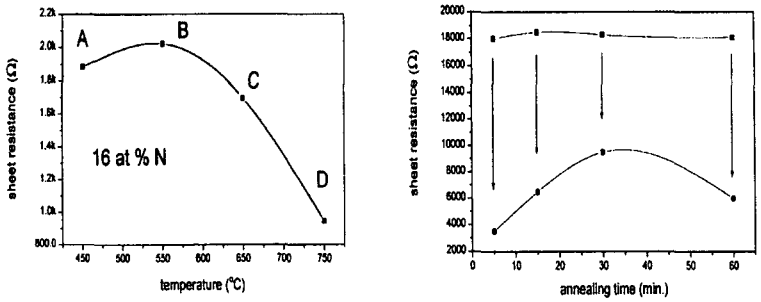
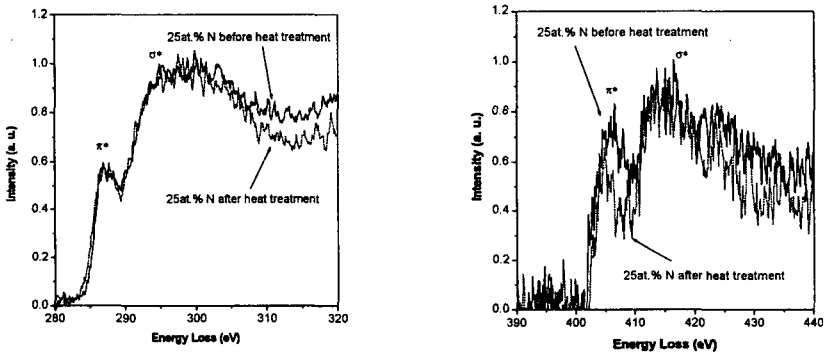


Fig. 3. Fraction of sp2 bonding ratio vs. N atomic fraction



(a) (b)

Fig. 4. (a) Sheet resistance after heat treatment vs. annealing temperature, (b) changes of sheet resistance before and after heat treatment vs. annealing time



(a) (b)

Fig. 5. (a) EELS spectra showing CK edges, (b) and NK edges of the 25at. % N DLC before and after heat treatment.