

유리성형용 카본금형의 표면조도에 미치는 고출력 스퍼터링 조건의 영향

주성후 · 양재웅[†]

대전대학교 신소재공학과, 교수
(2024년 2월 2일 접수: 2024년 2월 27일 수정: 2024년 2월 27일 채택)

The Effect of High Power Sputtering Conditions on Surface Roughness of Carbon Mold for Glass Forming

Sung-Hoo Ju · Jae-Woong Yang[†]

*Department of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 11159, Korea
(Received February 2, 2024; Revised February 27, 2024; Accepted February 27, 2024)*

Abstract : In this study, the various process conditions for high-power DC Magnetron Sputtering (DCMS) on the surface roughness of carbon thin films were investigated. The optimal conditions for Si/C coating were 40min for deposition time, which does not deviate from normal plasma, to obtain the maximum deposition rate, and the conditions for the best surface roughness were -16volt bias voltage and 400watt DC power with 1.3×10^{-3} torr chamber pressure. Under these optimal conditions, an excellent carbon thin film with a surface roughness of 1.62nm and a thickness of 724nm was obtained. As a result of XPS analysis, it was confirmed that the GLC structure (sp^2 bonding) was more dominant than the DLC structure (sp^3 bonding) in the thin film structure of the carbon composite layer formed by DC sputtering. Except in infrequent cases of relatively plasma instability, the lower bias voltage and applied power induces smaller surface roughness value due to the cooling effect and particle densification.

For the optimal conditions for Graphite/C composite layer coating, a roughness of 36.3 nm and a thickness of 711 nm was obtained under the same conditions of the optimal process conditions for Si/C coating. This layer showed a immensely low roughness value compared to the roughness of bare graphite of 242 nm which verifies that carbon coating using DC sputtering is highly effective in modifying the surface of graphite molds for glass forming.

Keywords : sputtering, roughness, graphite, coating, glass forming

[†]Corresponding author
(E-mail: jwyang@daejin.ac.kr)

1. 서론

최근 스마트폰 화면(Display)의 형태가 평면에서 곡면으로 변화하면서 Edge 혹은 Curved 유리(Glass)가 적용된 휴대폰이 시판되고 있다. Curved 유리의 제작은 평면으로 재단된 유리를 원하는 곡면 금형에 장착한 후 열 성형로에서 일정 온도 이상으로 가열 후 외압을 가하면서 서서히 냉각하여 구현하게 된다. 그러나 성형 시 금속 금형의 내부 산화 반응으로 맞닿는 Glass의 표면에 들러붙는 현상이 발생하기 때문에 문제 해결을 위하여 흑연(graphite) 재료의 카본 금형이 대두되었다. 이러한 카본 금형으로 유리 성형을 적용할 경우, 카본 분진 및 표면 결함 등으로 인하여 성형 후 유리 표면 불량률이 발생하게 되고 이는 성형 Window Glass의 수율 저하와 연마공정의 전수 요구로 인한 경제적 손실이 발생하게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 카본 금형에 Si의 VDR(Vapor Deposition Reaction) 증착과정을 통해서 SiC 경사 코팅을 형성하여 표면 내구성을 개선하게 되는데 그럼에도 불구하고 내부 확산에 의한 SiC 합성 이후에도 표면에 존재하는 공공(pore) 등의 다수의 결함은 표면에 남아있게 된다. 따라서, 공공 내부로 침투하여 공공을 메우고 표면을 개질하는 표면개질 기술은 매우 중요하며 이를 통하여 경도의 증가 및 표면조도의 향상과 함께 내마모성을 향상시킬 수 있는 박막제조 기술의 연구가 요구된다. 보통 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법이 표면 두께 균일성이 우수하고 박막의 결합력이 높게 나타나며 고온 공정이라는 것에 비해 본 연구의 목적인 표면 조도의 관점에서 결함 개질 균일성이 우수하고 저온공정으로 적합한 PVD(Physical Vapor Deposition) 방법을 채택하였다.

고출력 스퍼터링 방법으로는 아르곤 분위기에서 DC Magnetron Sputtering(DCMS)을 이용하였으며 이때 형성되는 카본 박막은 최근에 많은 주목을 받고 있다. 이 공정을 통해 극적으로 나타나는 카본 복합 코팅층은 흑연에 가까운 GLC(Graphite Like Carbon, sp^2 결합) 성분과 다이아몬드와 가까운 DLC(Diamond Like Carbon, sp^3 결합) 성분으로 구성되며 각각 서로 다른 특성을 나타낸다. DLC 박막은 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 낮은 마찰계수, 물리화학적 안정성 및 적외선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 반사도 등 많은 장점을 가진 소재

이다[1]. 이는 공정 방법과 공정 변수에 따라 독특하고 다양하게 특성들이 변화하기 때문에 그 응용 분야가 넓다. 초기에는 DLC 박막의 높은 경도와 낮은 마찰계수 등의 우수한 기계적 특성을 바탕으로 주로 자동차 엔진과 공구 등의 내마모와 윤활 코팅 막으로 물질의 보호를 목적으로 연구되었으며 최근에는 하드디스크와 마그네틱 미디어, 그리고 MEMS(Micro-Electro Mechanical System) 소자의 기어부와 MMAs (Moving Mechanical Assemblies) 등의 윤활 코팅을 통한 미세 기계의 내구성과 성능 향상을 위한 소재로서 그 활용도가 높아졌다[2]. 한편, GLC 박막은 낮은 에너지에서 형성되는 비정질 카본 중 하나로 좋은 화학적 비반응성, 훌륭한 마찰성과 적은 내부 스트레스, 훌륭한 전도성과 좋은 생체 적합성 때문에 미래지향적인 박막으로 보고되고 있으며 그래파이트(Graphite) 기판의 표면개질과 관련된 다양한 연구들이 수행되고 있다[3]. 본 연구에서는 DC Magnetron Sputtering(DCMS) 장치를 이용하여 Si 기판 위에 다양한 공정제어 조건으로 카본 박막을 형성한 후 카본 복합 코팅층의 sp^2/sp^3 분율 및 표면조도를 조사함으로써 표면 결함을 보완하고 미세조직 및 표면조도 특성을 향상시키는 최적 기초 공정 조건을 연구하였으며 최종적으로 이를 유리 성형용 카본 금형에 적용하였다.

2. 연구방법

본 실험에서 사용한 스퍼터링 장치 연결 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. DC 파워가 챔버 밑에 위치한 타겟에 (-)로 인가되며 챔버는 (+)접지가 되어있는 구조이며, 바이어스(bias)를 위한 가감 저항기(rheostat limit circuit)를 챔버의 상부에 위치한 기판에 (-)전극으로 연결되어 일정한 바이어스 전압이 가해지는 구조로서, 챔버와 기판(substrate stage)은 전기적으로 절연되어 있다. 일반적인 DC sputtering 방법으로는 이온화율이 낮은 카본과 같은 재료의 경우 플라즈마 밀도가 낮아 박막의 밀착력이 낮고 박막 표면에 재(ash)와 같은 탄소분이 생성되지만 bias sputtering을 이용할 경우 자기충돌(self sputtering) 효과에 의해서 기판 가까이에 있는 양이온들이 기판에 충돌하면서 박막의 밀착력을 향상시킨다. 그 결과 증착률은 다소 감소하지만 전압 증가에 의한 치

밀한 조직을 얻을 수 있는 것이 바이어스를 사용하는 이유이다[4].

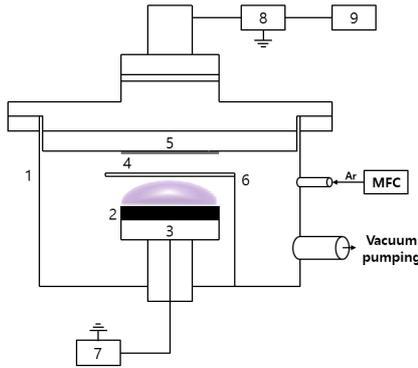


Fig. 1. Schematic of sputtering system (1. vacuum chamber 2. target 3. set of magnetron 4. substrate 5. substrate stage 6. shutter 7. DC power supply 8. bias 9. limit circuit).

기판으로는 두께 0.6mm의 Si(100) 웨이퍼를 $25 \times 15\text{mm}^2$ 크기로 사용하였다. Si 기판은 isopropyl alcohol(IPA), acetone, deionized water(DI water)를 사용하여 초음파 세척기로 각 단계마다 15분씩 전처리를 진행하였다. 세정 후 기판에 N_2 가스를 이용하여 습기를 제거하였고 drying oven에서 30분간 건조시켰다. 건조과정이 끝난 후 4분간의 UV 처리를 통해 표면에 남은 이물질을 제거하여 접촉각 40° 미만의 양호한 표면 상태를 얻었다. 기초 실험 후 실제 공정에 적용하는 흑연 기판의 접촉각은 90° 를 초과하기 때문에 건식 polishing 공정을 통해 연마 후 N_2

가스를 불어 습기 및 먼지 제거로 전처리를 진행하였다. 연마지는 #2400과 #4000을 사용하였으며 순서대로 2분여 동안 연마한 경우 접촉각이 32° 로 낮아짐을 확인하였다.

타겟은 흑연(99.99%, 3 in.)을 사용하였고, 기판과 타겟 간 거리는 10cm이며 스퍼터링 가스는 Ar(99.999%)을 사용하였으며 모든 실험에서 30sccm의 동일한 유량을 고정하였다. 기저 압력은 7×10^{-7} Torr, 증착을 시작하기 전 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위해 pre-sputter를 15분간 600W, 5 mTorr의 조건에서 진행하였다.

시간, bias 전압, 파워, 압력을 변수로 하였으며 증착한 박막의 특성을 평가하기 위해 Atomic Force Microscopy(AFM), Scanning Electron Microscopy(SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용하여 분석을 실시하였다. Si 및 흑연 기판 위에 형성된 카본 박막의 표면과 단면 측정은 SEM(Phillips, XL30sFEG)을 사용하였으며 AFM(PSIA, XE-100)으로 표면조도를 측정하였고, XPS(PHI 5000 Versa Probe(Ulvac-PHI)) 장치를 활용하여 결합 스펙트럼을 측정하고 sp^2/sp^3 피크 곡선의 면적 분율을 계산하였다 (Fig. 2).

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅 시간의 영향

스퍼터링으로 형성한 카본 박막의 특성에 미치는 코팅 시간의 영향을 고찰하기 위하여 실험 및 평가를 실시하였다. 실험 조건은 Table 1.에 표시

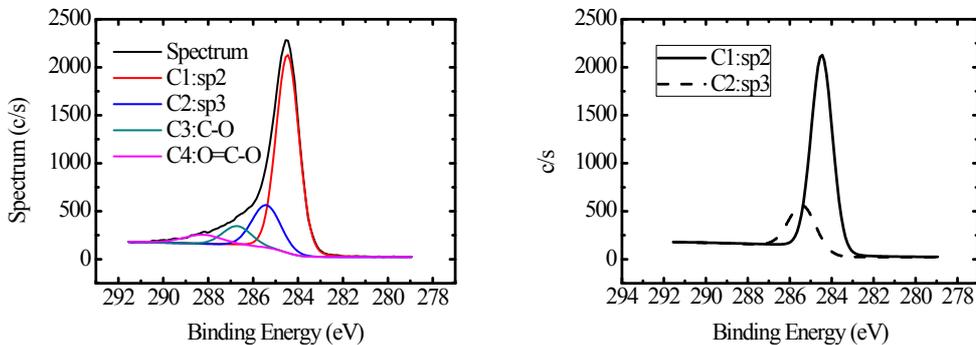


Fig. 2. Analysis (sp^2/sp^3 fraction) on the chemical bonding energy of carbon thin film using XPS.

Table 1. Various process variables of sputtering

	Time	Bias	Power	Pressure
Deposition time (min)	20 ~ 60	40		
Bias voltage (Volt)	-24	0 ~ -32	-16	
Power (Watt)	600	600	300 ~ 800	400
Working vacuum (mTorr)	5	5	5	1.3 ~ 8.0

Table 2. An analysis of the XPS sp^2/sp^3 fractions of carbon thin films by coating time

Deposition time	20min	40min
sp^2/sp^3	5.9	6.9

하였으며 다른 공정 조건은 모두 동일한 상태에서 시간을 변수로 하였고 각각 20분, 40분, 60분으로 실험하였다.

평가 결과는 Fig. 3과 같으며 Si 기판 위에 코팅된 탄화물 층의 두께는 20분: 570nm, 40분: 1380nm, 60분: 2060nm으로 증가하였으며 표면 조도의 경우, 코팅하지 않은 Si 기판 (조도: 0.749nm)에 비해서 20분: 1.85nm, 40분: 3.75nm, 60분: 19.52nm으로 두께의 증가와 함께 조도값도 증가하였다. 한편 60분의 경우, 급격한 조도값의 증가를 보이고 있는데 시간이 증가함에 따라서 기판 온도 또한 증가하여 60분의 경우 18°C에서 시작해서 34°C까지 측정되는데 이는, 기판 stage부터 내부의 열전대까지의 거리를 고려한다면 아크 온도는 측정온도보다 훨씬 높은 온도에서 플라즈마 유속의 정체성으로 인하여 50분 후반 대에서 많은 아크가 발생하여 박막의 균일성이 낮아지는 결과를 보이고 있다. 본 스퍼터링 장치의 기판 stage 구조는 전도성을 갖는 냉각수 라인을 통한 bias 전압의 강하 및 변화를 억제하기 위해서 이중으로 내부가 구성되어 있기 때문에 냉각수가 substrate holder와 직접 접촉하지 못하여 냉각능이 떨어지는 이유로 플라즈마 출력 값 및 시간에 대한 온도 상승의 한계를 갖게 되었다. 따라서 본 연구에서는 정상 플라즈마를 벗어나지 않는 범위에서 적절한 표면조도 및 최대한의 증착률을 얻을 수 있는 40분의 시간을 코팅 시간의 최적 조건으로 결정하였다.

조도값이 크게 높지 않은 20분과 40분의 실험 변수를 갖는 시편의 XPS 분석 결과 각각의 sp^2/sp^3 비율은 Table 2와 같이 나타났으며 Fig. 4와 같이 sp^2 와 sp^3 를 비교해 보았을 때 sp^3 의 비율은 비슷하나 20분에서의 sp^2 의 피크가 40분에서의 sp^2 피크 보다 낮게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 인가되는 에너지가 증가할수록 안정한 sp^2 결합을 갖는 graphite 박막(GLC)을 형성한다는 것을 알 수 있었다[5].

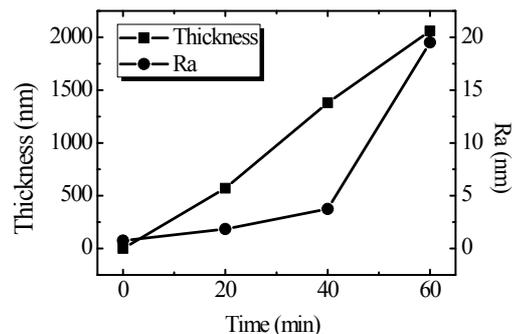


Fig. 3. Thickness and roughness of carbon thin films deposited at different time.

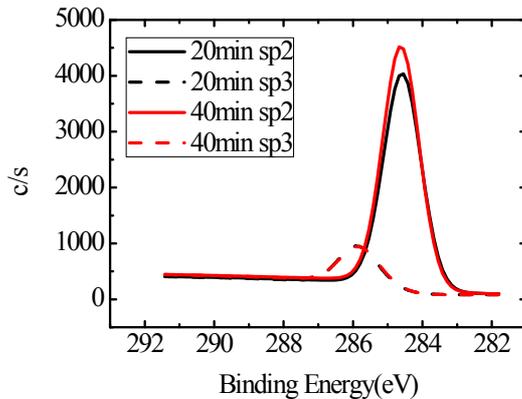


Fig. 4. XPS spectra of carbon thin films deposited at different time.

3.2. Bias voltage의 영향

바이어스 전압(bias voltage)은 기판(substrate) 주변의 정류 양이온들의 빠른 제거에 효과적으로 앞선 연구들에서 바이어스 전압이 박막의 미세조직에 미치는 영향에 대해서는 많이 언급되었으나 [6, 7] 표면 조도에 대한 연구는 보고된 적이 없다. 바이어스 전압에 따른 영향을 알기 위해 Table 1과 같이 스퍼터링의 공정 조건은 모두 동일하나 0V부터 -32V까지의 바이어스 전압 변화에 따른 시편 제조 및 평가를 실시하였다. 장치 그림에서 볼 수 있듯이 기판 stage에 가감저항기(rheostat limit circuit)를 연결하여 안정된 넓은 범위의 바이어스 전압을 적용할 수 있었다. 바이어스 전압이 없는 접지 상태에서의 코팅의 경우, 높은 전압의 과도한 에너지로 인해 불안정한 플라즈마를 형성하게 되고 카본 분말을 태워 재(ash)를 형성하거나 불규칙한 난류 흐름을 유발하여 스패터(spatter) 현상이 발생하여 코팅 표면이 무지개 색으로 보이는 등, 표면조도 측정이 불가능할 정도로 코팅이 불량하였다. 또한, 접지상태와 비슷한 floating voltage (-32V) 이상의 바이어스가 걸리는 경우, 스패터 현상은 목격되지는 않았지만 에너지 밀도의 증가로 인한 입자의 성장에 기인하여 조도값이 현저히 높아지고 시편 전체 표면에 대한 코팅 균일도가 낮아지는 현상이 목격되었다. 이 결과를 Fig. 5에서 나타냈는데 -13V 이하의 경우, 플라즈마가 불안정하였으며 안정된 플라즈마를 유지하면서 균일한 코팅층을 얻을 수 있는 28V: 3.96nm, 24V: 3.75nm, 16V: 3.63nm의 순으로 조도값이 좋아지는 결과

를 얻을 수 있었다. 한편, 코팅 두께는 바이어스에 크게 영향을 받지 않았고 1.38 ~ 1.42 μm 값을 보였으며 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 미세조직의 경우, 바이어스가 부가되면서 박막의 밀착력을 향상시키고 이온화율이 증가함으로 인해 입자가 미세화된 것 확인할 수 있었다.

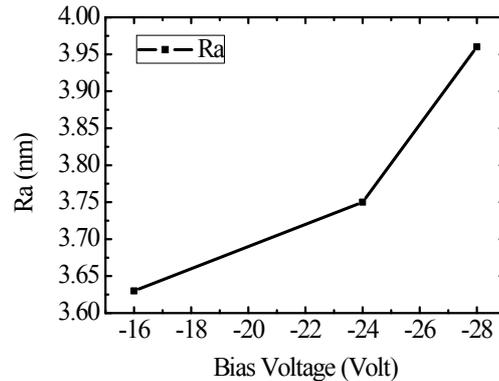


Fig. 5. Roughness of carbon thin films deposited at different bias voltage.

증착률의 관점에서 살펴보면 Si 기판 위에 코팅된 탄화물 층의 두께 및 증착률에 미치는 바이어스 전압의 영향은 낮은 바이어스 전압의 경우, 낮은 potential 차이로 인하여 플라즈마 플럭스(flux)의 불균일을 초래하여 기판상에 증착되는 이온의 수가 적어짐으로써 증착률이 낮아지게 되고 한편, 너무 높은 바이어스 전압의 경우는 플라즈마 flux의 밀도가 높아지고 self-sputtering이 일어나는 정류시간이 오히려 길어지게 되어 증착되는 이온들이 그만큼 줄어들게 됨으로 증착률이 낮아지게 되는 등 포물선 형태를 보이고 있다[7]. 또한, 표면조도의 경우는 16V에서 최솟값(Ra: 3.63nm)을 보이고 있는데 그 이하의 경우 플라즈마의 불연속성으로 표면의 상태가 좋지 않았고, no-bias를 포함해서 32V 이상의 인가전압의 경우는 스패터 현상으로 인해 측정이 불가능할 정도로 조도값이 높았는데 표면이 오염되어 있음을 SEM 사진을 통해서도 확인할 수 있었다. 이는 무부하 바이어스(floating bias) 이상에서 플라즈마 유속의 과도한 고밀도화로 인해 아크 발생 및 분자 및 이온간 반응이 격렬하게 일어남으로써 ash 등의 생성물들이 많이 발생하는 이유도 있겠지만 본 장치의 설계에 따른 원인으로 증앙의 1개의 큰 substrate holder에 3개의 다양한 target이

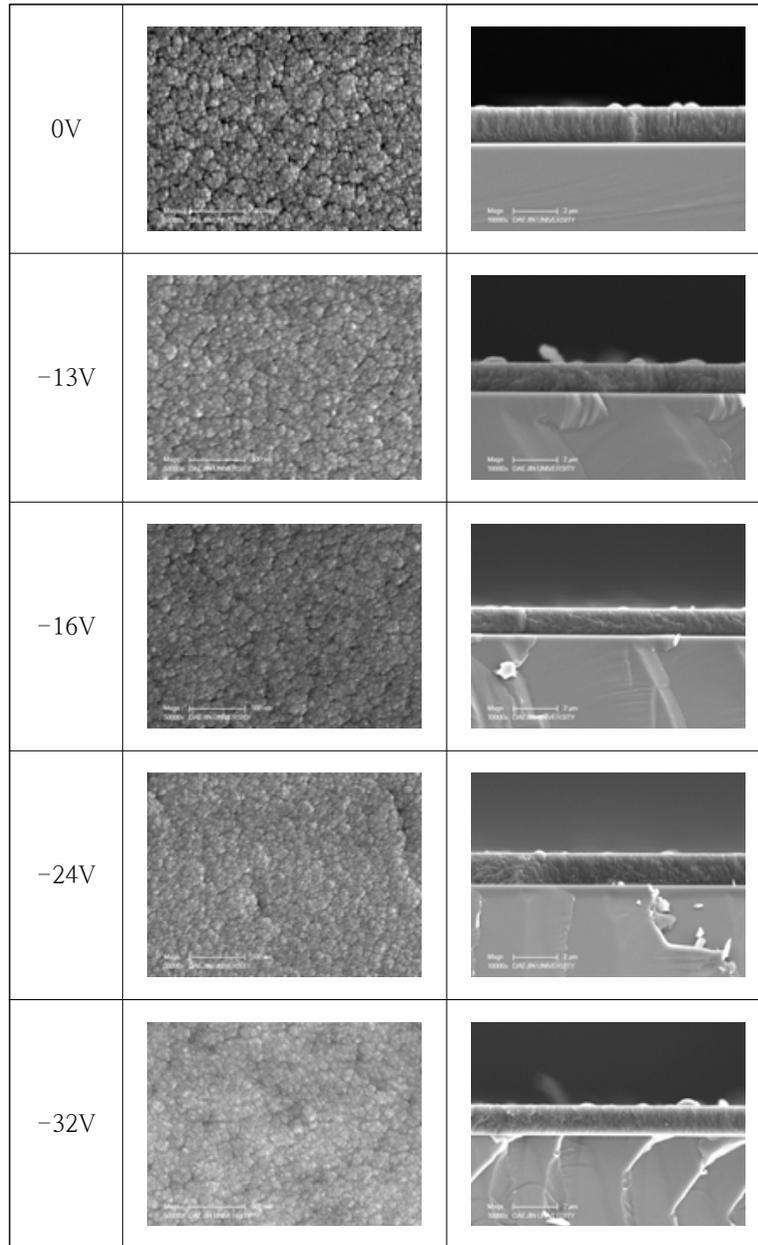


Fig. 6. Microstructure (Surface(x50K) & Cross section(10K)) vs. various Bias Voltage.

이 대응하도록 설계되어 있는 chamber의 구조상 본 연구의 3번째 target의 위치는 중앙에서 한쪽으로 치우쳐서 위치하게 되며 이에 따른 전기장의 왜곡 현상이 또 하나의 원인으로 사료된다. 높은 바이어스 전압이 걸리게 되면 기하학적 비대칭에 따른 플라즈마 flux의 편향이 더욱 심해지면서 코팅이 매우 불균일하고 화산재 형태의 ash 생성물들이[8] 기판을 오염시키는 것으로 생각된다.

한편, 바이어스가 없는 경우와 바이어스가 인가된 시편을 비교해 볼 때, 두께의 차이는 크지 않으나 바이어스가 표면조도에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며 이는 미세조직에서도 확인할 수 있다. 즉, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 노 바이어스 시편의 경우, 불규칙하고 조대한 표면 미세조직을 보이고 있는 반면에, 바이어스 전압이 걸려있는 상태에서의 박막 형성은 self-sputtering에 의해서 고에너지 박막이 형성되어 조밀한 표면 조직을 확인할 수 있었다. 또한, 바이어스 인가 시편의 전단면을 관측한 결과, 깨끗하고 조밀한 전단파괴의 형태를 보이는 반면, 일반 DC sputtering의 경우 (no-bias, 0V), 시편의 파괴 단면이 바이어스 인가 시편과 다르게 연성파괴의 전형적인 모습을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 안정된 플라즈마 범위 내에서 바이어스가 증착률에는 크게 영향을 주지 않으나 박막 특성을 향상시키는데 기여한다는 보고와도 잘 일치하고 있다[9]. 또한, 바이어스가 없는 경우의 시편 표면을 자세히 보면 불안정한 플라즈마 상태에서 나타나는 스퍼터 현상에 의해서 많은 오염물질을 확인할 수 있는데 이는, 바이어스가 없는 경우 타겟으로부터 기판으로의 카본 흐름이 자유로워 저에너지 상태의 먼지(dust) 등이 표면을 심하게 오염시키는 결과를 초래한다. 반면에 바이어스에 의하여 카본 흐름이 범위 내에서 국한되어 에너지가 고밀도화 되고 균일화되면서 불순물이 제거되어 정상 박막 및 표면조도의 향상을 확인할 수 있었다[6]. 따라서 본 연구에서는 표면조도가 가장 낮은 최적 공정 조건인 -16V를 기본으로 결정하였다.

Fig. 7의 XPS 분석 결과와 Table 3의 바이어스 전압에 따른 카본 박막의 XPS sp^2/sp^3 분율 분석 결과로 보았을 때, 바이어스가 없는 접지의 경우 sp^2/sp^3 분율이 8.9로서 매우 높은 값을 보이는 반면에 바이어스가 걸리는 경우, 바이어스 전압이 클수록 self-sputtering에 의한 카본 이온 화율이 증가함으로써 상대적으로 sp^3 결합이 증가하고 그 결과 sp^2/sp^3 분율이 6.9 ~ 6.5 정도로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

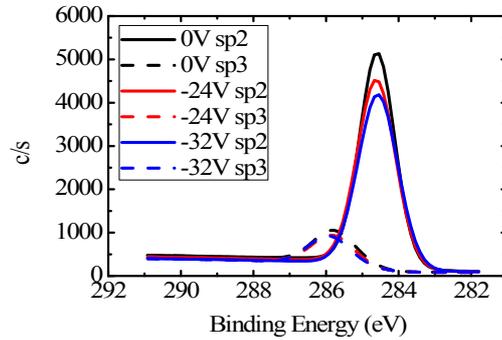


Fig. 7. XPS spectra of carbon thin films deposited at different bias voltage.

3.3. DC Power 영향

실험 조건은 Table 1과 같으며 다른 공정 조건은 모두 일정한 상태에서 DC 파워를 변수로 각각 300watt, 400watt, 600watt, 800watt로 실험을 진행하였다. 인가 파워가 증가할수록 인가전류 및 인가전압이 증가하였으나 800W의 경우 전류가 증가하는 만큼 전압 또한 증가해야 하는데 기판 온도의 과도한 상승으로 인하여 인가전압의 감소가 발생함으로써 파워가 800W에 미달하면서 변화하는 스퍼터링 현상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이 Si 기판 위에 코팅된 탄화물 층의 두께는 300W: 585nm, 400W: 724nm, 600W: 1380nm, 800W: 2380nm로 증가하였으며 표면조도의 경우, Si 기판: 0.75nm에 비해서 300W: 12.57nm, 400W: 1.62nm, 600W: 3.755nm, 800W: 24.15nm로 정상 플라

Table 3. An analysis of the XPS sp^2/sp^3 fractions of carbon thin films by bias voltage

Bias voltage	0V	-24V	-32V
sp^2/sp^3	8.9	6.9	6.5

즈마 에너지가 부족한 300W를 제외하고 두께의 증가와 함께 조도값도 증가하였으며 인가 에너지가 높을수록 두께 증가와 함께 입자가 조대화 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DC 파워가 증가하면 Ar 플라즈마 밀도의 단순한 증가에 의하여 타겟에 충돌하는 Ar^+ 의 수가 증가하여 강한 스퍼터링 효과를 나타내기 때문이라 예상된다. 조도가 증가하는 이유는 DC 파워가 증가할수록 박막에서 원추형의 결정들이 거대해지고 뾰뾰하게 박막을 형성하고 있는 것으로 관찰되고 이로 인해 표면의 조도값 또한 증가하게 된다[10]. 그러나 300W의 낮은 부하 에너지의 경우는 압력이 5mTorr에서 충분한 플라즈마 출력이 이루어지지 못함으로써 불안정한 에너지 분포에 기인한 부분 돌출 성장 등으로 조도값이 높아지는 것으로 생각된다. 한편, 너무 높은 부하 에너지 800W의 경우, 30여분이 지난 시점에서 과도한 기판의 온도 상승(63°C 이상)으로 인하여 아크(arc)가 발생하였으며 앞의 시간에 따른 분석 결과와 같이 급격한 조도값의 증가를 보이고 있는데 이는 과도한 에너지 부하에 따른 플라즈마 불안정성에 따른 결과로서 정상 플라즈마 범위에서 가장 좋은 조도값을 얻을 수 있는 400W를 플라즈마 인가 파워의 최적 조건으로 결정하였다.

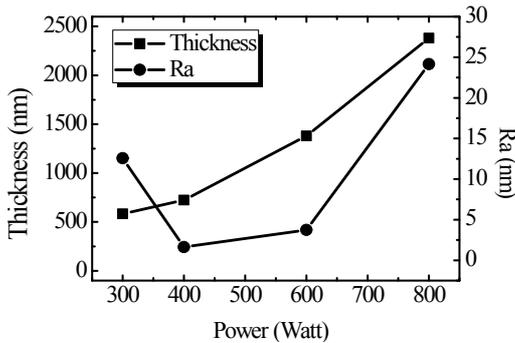


Fig. 8. Thickness and roughness of carbon thin films deposited at different DC power.

Table 4를 보았을 때, 파워가 증가함에 따라서 sp^2/sp^3 비율이 5.8, 5.9, 6.2, 6.9로 증가하고 있는데 Fig. 9의 DC 파워에 따른 카본 박막의 XPS sp^2/sp^3 비율 분석[11] 결과를 보면 600W의 파란색 곡선이 sp^2 결합에 해당하는 피크로 800W 분홍색 곡선 위에 가장 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 그러나 sp^3 결합에 해당하는 피크 또한 800W보다 더 높게 나타났기 때문에 sp^2/sp^3 비율의 경우, 파워가 증가할수록 그 수치가 높아지는 것이라고 생각된다. 이러한 데이터를 종합해 보았을 때 정상 플라즈마 범위 내에서 DC Magnetron Sputtering(DCMS)으로 형성된 카본 복합층의 박막조직은 GLC 조직 (sp^2 결합)이 DLC 조직 (sp^3 결합)보다 지배적임을 확인할 수 있었으며 전반적으로 인가 파워가 작을수록 냉각효과 및 입자 조밀화로 인하여 상대적으로 플라즈마 불안정성이 발생하는 300W의 경우를 제외하고는 조도값이 작아지는 것을 알 수 있었다. 따라서, 정상 플라즈마를 벗어나지 않는 범위에서 가장 좋은 표면조도를 얻을 수 있는 400W를 DC 파워의 최적 조건으로 결정하였다.

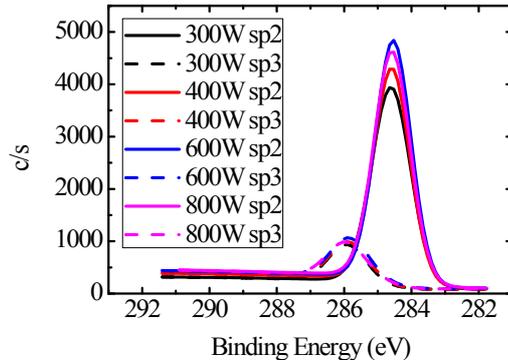


Fig. 9. XPS spectra of carbon thin films deposited at different DC power.

Table 4. An analysis of the XPS sp^2/sp^3 fractions of carbon thin films by DC power

DC power	300W	400W	600W	800W
sp^2/sp^3	5.8	5.9	6.2	6.9

3.4. 챔버 압력의 영향

시간, 바이어스 전압 및 인가 파워를 결정한 후 코팅에 미치는 챔버 압력의 영향을 고찰하기 위하여 실험 및 평가를 실시하였다. 실험 조건은 Table 1에서 보듯이 챔버 압력을 1.3mTorr ~ 8.0mTorr로 변화하여 실험하였다. 압력이 높아지면 전류 및 파워는 변화하지 않지만 볼트가 증가하는데 이는 압력이 높아 입자가 많을수록 평균 자유행로가 작아지게 되어 전압이 증가하는 현상으로 생각된다.

Fig. 10에서 알 수 있듯이 Si 기판 위에 코팅된 탄화물 층의 두께는 공정압력이 1.3mTorr: 724nm, 3.0mTorr: 795nm, 5.0mTorr: 889nm, 8.0mTorr: 921nm로 증가하였으며 표면조도의 경우, 1.3mTorr: 1.62nm, 3.0mTorr: 2.12nm, 5.0mTorr: 3.78nm, 8.0mTorr: 5.24nm로 두께의 증가와 함께 조도값도 증가하였다. 압력이 증가함에 따라서 챔버 내 Ar 가스의 양이 증가되어 결과적으로 플라즈마의 밀도가 증가하게 되며 결과적으로 스퍼터링이 많이 일어남으로써 박막의 증착속도가 더 빨라지는 것으로 해석된다[12]. 시간이나 파워의 영향에 비해서 압력의 영향은 상대적으로 작지만 전반적으로 압력이 클수록 충돌 입자수의 증가에 따라 증착물이 커지면서 두께가 다소 증가함을 확인할 수 있었다. 표면조도의 경우, 압력이 증가함에 따라서 한자리수 내에서 다소 증가하는 경향을 보이지만 크게 관여하고 있지 않음을 알 수 있다. 한편, 8.0mTorr의 경우, 챔버 압력이 높아 스퍼터링 되는 카본의 양이 증

가하여 플라즈마가 어둡고 불안정하여 후반부 온도가 높아지면서 아크 및 스퍼터링 현상이 발생하게 되어 표면조도에 나쁜 영향을 미친다. 이는 챔버 내 존재하는 Ar의 양이 증가하여 타겟과의 충돌이 많이 일어나는 것이 두께의 증가를 가져오는 한편 평균자유행로 거리가 짧아지고 기판 주변에서 정류 기간이 길어지면서 단락(short circuit)이 쉽게 일어나 아크 발생이 좀 더 많이 발생하는 단점이 목격되었다. 따라서, 안정적인 플라즈마 발생 영역 내에서 조도값이 제일 낮은 1.3mTorr를 최적 챔버 압력으로 결정하였다.

이와 같이 기초 실험을 통해서 Si기판 위에 표면 조도가 미세하고 표면조도가 가장 낮은 카본 박막을 형성하기 위한 최적의 공정 조건을 결정하였으며 박막의 두께 및 조도값을 공정조건과 함께 Table 5에 표시하였다.

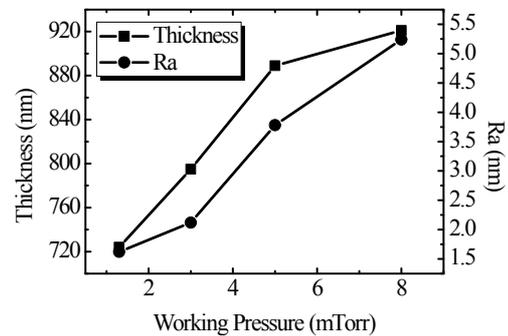


Fig. 10. Thickness and roughness of carbon thin films deposited at different pressure.

Table 5. Optimum process conditions and properties of Si/Carbon thin film

Substrate	Si(100)	- Ra: 1.62nm - Thickness: 724nm
Base vacuum (torr)	7×10^{-7}	
Working vacuum (torr)	1.3×10^{-3}	
Pre-sputter voltage (volt)	500	
Pre sputter time (min)	15	
Main gas flow (sccm)	Ar (30)	
Voltage (volt)	DC 1000	
Amp (amp)	1	
Power (watt)	DC 400 + Bias (-16volt)	
Deposition time (min)	40	

3.5. Graphite/C 복합층 형성

앞선 Si기판 위에 카본 박막 코팅 실험 (Si/C)을 통해서 유리 성형용 흑연(graphite) 기판 위 카본 복합층 형성 (Graphite/C)에 필요한 DC sputtering 요소기술 및 최적 조건을 확보하였다. 여기서 확보된 최적의 공정 조건을 최종 유리 성형용 금형인 흑연 기판에 적용하여 Si 기판과의 차이점 및 코팅층 평가를 실시하였다. Table 6에는 카본 복합층 형성을 위한 DC sputtering 공정 변수를 표시하였는데 기판이 Si에서 흑연로 바뀐 것을 제외하고는 동일 공정 조건으로 시편(FD400)을 제조하였다.

코팅을 실시하기 전 흑연 시편의 평균 조도값은 242nm로 매우 높으며 코팅에 적용하기 위해서 접촉각을 낮추기 위한 전처리 과정으로 플리싱 페이퍼(#2400)로 연마 후 이 위에 카본을 DC sputtering으로 코팅한 결과 평균조도 값은 시편(FD400): 36.3nm의 매우 낮은 값을 얻을 수 있었다. 이 결과는 bare 흑연 시편을 기준으로 볼 때 코팅 초기 반응인 흡착과정[13]에 필수적인 접촉각 40° 이하로 연마가 필요하며 스퍼터링된 카본 입자들이 표면의 공극(pore)을 채워주고 핵 생성 및 성장을 거치는 과정에서 평탄화가 진행되는 것으로 사료되며 Fig. 11이 이를 실증적으로 증명하는 것으로서 코팅 이후의 표면 사진에서 작은 알갱이 입자들이 구멍(hole) 주위에 포도송이와 같이 붙어 있는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 DC sputtering을 사용한 흑연 표면 위에 카본 복합층 코팅을 통한 표면개질 효과가 상당히 높음을 확인할 수 있었으며 또한, 절단면의 사진에서 볼 때, 밑에 pore 들이 많은 흑연 기판 상에서 일정한 계면을 이루며 조밀한 카본 박막층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 추후 연구에서는 Graphite/C 계면과 관련하여 Si VDR (Vapor Deposition Reaction) 경사 코팅 공정을

통한 SiC 생성 반응과 함께 최종 다층 구조의 코팅층 연구들이 심도 있게 다뤄질 계획이다.

4. 결론

본 연구를 통해서 카본 박막의 표면조도에 미치는 고출력 DC Magnetron Sputtering (DCMS)의 최적 공정조건을 확보하였다. Si/C 코팅의 최적 조건으로는 정상 플라즈마를 벗어나지 않는 범위에서 증착시간의 경우, 최대의 증착물을 얻을 수 있는 40min을 택하였고 표면조도가 가장 우수한 조건으로 바이어스 전압 (-16volt), DC power (400watt), 챔버 압력 (1.3×10^{-3} torr)으로 결정하였다. 이러한 최적조건으로 표면조도 1.62nm, 두께 724nm의 우수한 카본 박막을 얻을 수 있었다. XPS 분석 결과, DC sputtering으로 형성된 카본 복합층의 박막조직은 GLC 조직 (sp^2 결합)이 DLC 조직 (sp^3 결합)보다 지배적임을 확인할 수 있었으며 상대적으로 플라즈마 불안정성이 발생하는 아주 낮은 경우를 제외하고, 바이어스 전압과 인가 파워가 작을수록 냉각효과 및 입자 조밀화로 인하여 표면 조도값이 작아지는 것을 알 수 있었다.

Graphite/C 복합층 코팅의 최적 조건으로는 바이어스 전압, 증착 시간, 챔버 압력 및 DC power를 Si/C 코팅의 최적 공정 조건과 동일하게 설정하였으며 그 결과, 표면조도 36.3nm, 두께 711nm의 카본 복합층 박막을 얻을 수 있었다. 이것은 bare 흑연의 표면조도인 242nm와 비교하여 매우 낮은 조도값임을 알 수 있었으며 DC sputtering을 이용한 카본 코팅이 유리 성형용 흑연 금형의 표면개질에 매우 높은 효과를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 6. Optimal experimental conditions and properties of Graphite/Carbon thin film

Specimen	FD400
Working vacuum (torr)	1.3×10^{-3}
Power (watt)	DC 400
Bias voltage (volt)	-16
Deposition time (min)	40
Thickness (nm)	711
Surface roughness (nm)	36.3

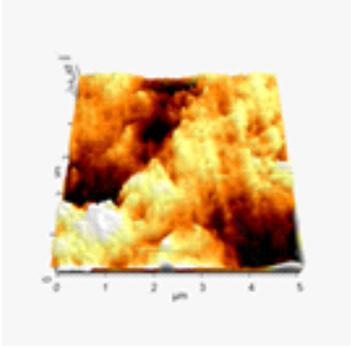
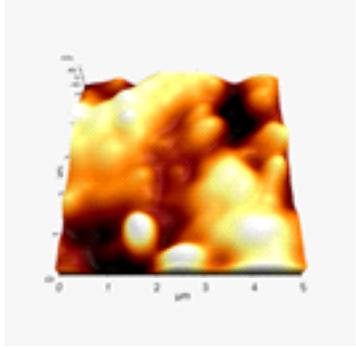
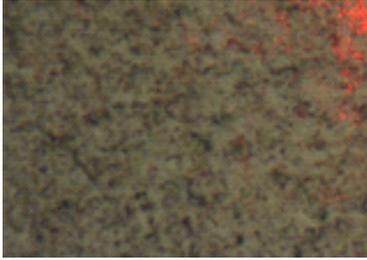
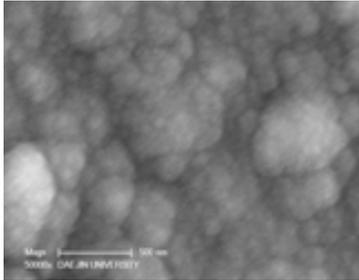
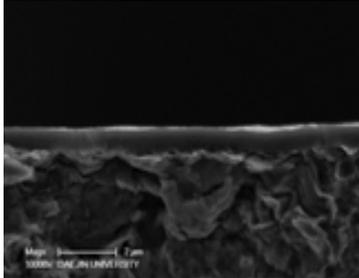
Graphite	Graphite/C (FD400)
	
<p>surface (5K)</p>	
<p>surface (50K)</p>	
<p>cross section(10K)</p>	

Fig. 11. Surface and cross sectional view of Graphite/Carbon coated film.

References

1. M. Y Wey, "Properties and application of DLC coatings", *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, Vol.16, No.4, pp. 239-243, (2003).
2. T. Zaharia, P. Kudlacek, M. Creatore, R. Groenen, P. Persoone, M. Sanden, "Improved adhesion and tribological properties of fast-deposited hard graphite-like hydrogenated amorphous carbon films", *Diamond and Related Materials*, Vol.20, pp. 1266-1272, (2011).
3. M. Huang, X. Zhang, P. Ke, A. Wang, "Graphite like carbon films by high power impulse magnetron sputtering", *Applied surface Science*, Vol. 283, pp. 321-326, (2013).
4. J W. Yang, "The effect of HiPIMS conditions on microstructure of carbon thin film", *Journal of Oil & Applied Science*, Vol.34, No.4, pp. 1015-1023, (2017).
5. J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng. Rep.*, Vol. 37, pp. 129-281, (2002).
6. H. X. Li, T. Xu, J. M. Chen, H. D. Zhou, H. W. Liu, "The effect of applied dc bias voltage on the properties of a-C:H films prepared in a dual dc-rf plasma system", *Applied Surface Science*, Vol.227, pp. 364-372, (2004).
7. I. Petrov, I. Ivanov, V. Orlinov, J. Kourtev, J. Jelev, "Deposition of carbon films by bias magnetron sputtering in neon and argon", *Thin Solid Films*, Vol.185, No.2, pp. 247-256, (1990).
8. Kinoshita Kim, "Carbon", pp. 413-456, *John Wiley & Sons*, (1987).
9. R. Olivares, S. E. Rodil, H. Arzate, "Osteoinduction properties of graphite-like amorphous carbon films evaluated in-vitro", *Diamond and Related Materials*, Vol.16, pp. 1858-1867, (2007).
10. S. M. Kong, Y. Xiao, E. H. Kim, C. W. Chung, "Characteristics of Mo Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.49, No.2 pp. 195-199, (2011).
11. M. Rybachuk, J. M. Bell, "The effect of sp² fraction and bonding disorder on micro-mechanical and electronic properties of a-C:H films", *Thin Solid Films*, Vol.515, pp. 7855-7860, (2007).
12. Y. S. Park, H. S. Myung, J. G. Han, B. Hong, "The electrical and structural properties of the hydrogenated amorphous carbon films grown by close field unbalanced magnetron Sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.482, pp. 275-279, (2005).
13. G. A. J. Amaratunga, M. Chhowalla, C. J. Kiely, I. Alexandrou, R. Aharonov, R. M. Devenish, "Hard elastic carbon thin films from linking of carbon nanoparticles", *Nature*, Vol.383, pp. 321-323, (1996).