



ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

한국표면공학회지

*J. Korean Inst. Surf. Eng*

Vol.54, No.2, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.2.53>

## 다구찌 강건 설계를 통한 자장 여과 아크 소스로 증착된 사면체 비정질 탄소막의 최적화

곽승윤<sup>a,b</sup>, 장영준<sup>b</sup>, 류호준<sup>a,b</sup>, 김지수<sup>c,d</sup>, 김종국<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 기계공학부, <sup>b</sup>한국재료연구원 표면재료연구본부 극한환경코팅 연구실,  
<sup>c</sup>경북대학교 정밀기계 공학과, <sup>d</sup>경북대학교 미래과학기술융합학과

### Optimization of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) film deposited with filtered cathodic vacuum arc through Taguchi robust design

Seung-Yun Kwak<sup>a,b</sup>, Young-Jun Jang<sup>b</sup>, Hojun Ryu<sup>a,b</sup>, Jisoo Kim<sup>c,d</sup>, and Jongkuk Kim<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of mechanical engineering, Pusan National University (PNU), Busan 46241, Korea

<sup>b</sup>Extreme Environmental Coating Department, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon, 51508, Korea

<sup>d</sup>Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University (KNU), Sangju, 37224, Korea

(Received 06 January, 2021 ; revised 12 March, 2021 ; accepted 15 March, 2021)

#### Abstract

The properties of tetrahedral amorphous Carbon (ta-C) film can be determined by multiple parameters and comprehensive effects of those parameters during a deposition process with filtered cathodic vacuum arc (FCVA). In this study, Taguchi method was adopted to design the optimized FCVA deposition process of ta-C for improving deposition efficiency and mechanical properties of the deposited ta-C thin film. The influence and contribution of variables, such as arc current, substrate bias voltage, frequency, and duty cycle, on the properties of ta-C were investigated in terms of deposition efficiency and mechanical properties. It was revealed that the deposition rate was linearly increased following the increasing arc current (around 10 nm/min @ 60 A and 17 nm/min @ 100A). The hardness and  $I_b/I_G$  showed a correlation with substrate bias voltage (over 30 GPa @ 50 V and under 30 GPa @ 250 V). The scratch tests were conducted to specify the effect of each parameter on the resistance to plastic deformation of films. The analysis on variances showed that the arc current and substrate bias voltage were the most effective controlling parameters influencing properties of ta-C films. The optimized parameters were extracted for the target applications in various industrial fields.

**Keywords :** Filtered cathodic vacuum arc (FCVA); Taguchi robust design; Tetrahedral amorphous carbon (ta-C);Diamond like carbon (DLC)

## 1. 서 론

다이아몬드상 카본막 (Diamond-like carbon,

DLC)은 다이아몬드의 고경도 특성을 갖는  $sp^3$  결합과 흑연의 저마찰 특성을 갖는  $sp^2$  결합이 혼성 결합을 이루고 있어 고경도, 저마찰 특성을 동시에 만족하므로, 기계, 가공, 부품 등의 산업에 널리 활용된다. 그중, 사면체 비정질 카본 (tetrahedral amorphous carbon, ta-C)은  $sp^3$  분율이 40 % 이

\*Corresponding Author: Jongkuk Kim  
Department, Korea Institute of Materials Science (KIMS)  
Tel: +82-55-294-9500; Fax: +82-55-280-3570  
E-mail: kjongk@kims.re.kr

상이며, 수소가 포함되지 않는 DLC 막을 총칭한다. ta-C 코팅막은 DLC 중에서 경도가 가장 높고 (40~80 GPa) 내열성이 뛰어나며 (<550 °C) 내화특성이 우수하여 자동차의 엔진부품, 비철 금속용 절삭공구, 베어링 등에 활용된다.

본 연구에서는 ta-C 박막 증착법으로 자장 여과 아크법 (filtered cathodic vacuum arc, FCVA)를 사용하였다. FCVA 법은 이온 충격에 의한 고경도의 DLC 막을 형성하며,  $sp^3$  분율이 40~95 % 로, 기계적 물성의 측면에서 가장 우수하다. FCVA 공정의 주요 증착 변수는 공정 압력, 공정 온도, 기판 바이어스, 플라즈마 밀도 등이 있으며, 기계적 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 동시에 제어 가능한 증착 변수는 카본 플라즈마 에너지를 제어할 수 있는 기판 바이어스 전압, 주파수, 듀티 사이클, 그리고 플라즈마 Flux 를 제어할 수 있는 아크 전류 등이 있다. 여러 연구에서 위의 증착 변수가 ta-C 막에 미치는 영향이 보고되었다. Y.H. Cheng et al.의 연구에 의하면 기판 바이어스 전압의 크기 (0~1000 V)에 따라 막의 경도 및 잔류응력은 0 ~ 80 V 에서 증가 후 80 V를 경계로 감소하였으며 (80~1000 V),  $I_b/I_g$  는 경도와 반대의 거동이 보고되었다 [1]. Jung-Hwan In et al.의 연구에서 아크 전류 (30, 60 A)에 따른 막의 경도 및 잔류응력이 비교되었으며, 잔류응력은 60 A에서 30 A 보다 낮았고 경도에서 큰 차이는 보이지 않았다 [2]. 또한 D. Sheeja et al.의 연구에 따르면, 주파수 (10~1000 Hz) 및 듀티 사이클을 변수로 설정하였을 때, 주파수의 증가에 따라 잔류응력 및 경도는 감소하였고, 증착률 및  $I_b/I_g$  는 증가하였다. 듀티 사이클 (off)의 감소에 따라서  $I_b/I_g$  및 증착률은 미소 증가하였으나, 잔류응력 및 경도의 차이는 발견되지 않았다 [3]. 위의 4 가지 증착 변수가 ta-C 막의 기계적 특성에 미치는 영향은 위와 같은 연구들을 통해 보고되었지만, 각 증착 변수를 동시에 제어할 경우 변수 간 상호작용에 대한 고려와 어떠한 변수가 물성에 큰 영향을 미치는지에 대하여 고려가 이루어지지 않았기 때문에 산업적 적용에 어려움이 존재한다. 따라서 위에 기재된 4개의 증착 변수를 적절히 조절하여 ta-C 막의 기계적 특성을 사용 환경에 맞게 부여하기 위해 선 실험 계획법을 통한 조건 설계 과정이 도입되어야 한다. 여러 실험 계획법 중, 다구찌 기법은 제어 가능한 인자로 제어할 수 없는 잡음 인자에 강건 설계하는 것으로, 타 기법 대비하여 최소의 실험 횟수

와 간단한 실험을 통해 각 인자의 영향을 평가할 수 있다. 다양한 분야에서 다구찌 실험 계획법을 적용하여 최적 공정 조건을 도출한 연구사례들은 존재하지만 [4,5] DLC 코팅의 증착 공정변수에 대한 다구찌 실험 계획법의 적용한 연구사례는 적은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실험 계획법인 다구찌 강건 설계의 L9 직교 배열표 (orthogonal array)를 사용하여 최소한의 실험으로 4개의 증착 인자에 대한 공정 조건을 수립하였고, 경도 등의 평가 특성치를 설정하여 분산분석을 실시함으로써 FCVA 법의 각 증착 인자가 막의 기계적 특성에 미치는 영향과 기여도를 도출하였다. 분산분석 결과를 바탕으로 사용 환경에 따른 각 증착 인자의 최적 공정 조건을 확보하였으며, 변수를 적절히 조절하여 여러 산업 적용 분야에 따른 맞춤형 코팅막 제작이 가능할 것으로 사료된다.

## 2. 실험방법

### 2.1 증착변수에 따른 실험 계획

다구찌 실험 계획법의 직교배열표를 통해 각 인자 및 수준을 배치하고 평가 특성치를 기입하면, 분석 데이터인 S/N (Signal/Noise) 수준별 데이터와 점유율을 통해 각각의 인자가 기계적 특성에 미치는 영향과 기여도를 분석할 수 있다. 기계적 물성에 효과적으로 영향을 미칠 수 있는 아크 전류 (A), 기판 바이어스전압 (B), 주파수 (C), 듀티 사이클 (D)을 4 가지 대표적인 인자로 설정하였고, 각 인자를 3개의 수준으로 설정하여, Table 1에 공정 조건이 포함된 직교배열표를 나열하였으며, 인자에 대한 설명은 아래에 기재하였다.

Table 1. Orthogonal array of Taguchi method (L9, 3<sup>4</sup>).

| Factor           | Control parameters |                  |                   |                    |
|------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|
|                  | A                  | B                | C                 | D                  |
|                  | Arc current [A]    | Bias Voltage [V] | Freq. uency [kHz] | Duty Cycle [off %] |
| Level            |                    |                  |                   |                    |
| 0                | 60                 | 50               | 20                | 20                 |
| 1                | 80                 | 150              | 50                | 30                 |
| 2                | 100                | 250              | 100               | 40                 |
| Experimental No. |                    |                  |                   |                    |
| 1                | 0                  | 0                | 0                 | 0                  |
| 2                | 0                  | 1                | 1                 | 1                  |
| 3                | 0                  | 2                | 2                 | 2                  |
| 4                | 1                  | 0                | 1                 | 2                  |
| 5                | 1                  | 1                | 2                 | 0                  |
| 6                | 1                  | 2                | 0                 | 0                  |
| 7                | 2                  | 0                | 2                 | 1                  |
| 8                | 2                  | 1                | 0                 | 0                  |
| 9                | 2                  | 2                | 1                 | 0                  |

### 2.1.1 아크 전류

John Robertson, Y. Lifshitz et al.의 subplantation model 에 따르면 ta-C 박막은 입사 이온에너지의 크기에 따라 막의  $sp^3/sp^2$  분율이 결정되며  $sp^3/sp^2$  분율에 따라 박막의 기계적 물성이 달라진다 [6,7]. 이온에너지가 증가할수록 (~100 eV) 카본 이온이 더 조밀하게 기판에 침투하게 되어,  $sp^3$  분율이 증가한다. 하지만 이온에너지가 임계치 (약 100 eV)를 초과하고, 기판 온도가 상승하여 일정 온도에 도달할 경우 thermalization/relaxation 과정으로, 박막 내 열확산으로 인해 원자가 재배열된다. 이때, 열역학적 안정성은  $sp^2$  결합 구조가  $sp^3$  결합 구조보다 높으므로  $sp^2$  로의 재배열이 이루어지면서  $sp^3$  분율이 감소한다. 이에 대해, subplantation model을 아크 전류와 관련하여 고찰을 진행하였다. 아크 전류의 크기가 증가할수록 생성되는 플라즈마 양이 상대적으로 많아지므로, 입사 카본 플라즈마 Flux 가 증가하게 된다 [8]. 따라서 증착 시 카본 플라즈마 Flux 가 증가함에 따라 기판 온도가 상승하여 일정 온도에 도달해 thermalization/relaxation 과정이 일어날 경우, 아크 전류 값에 따라  $sp^3/sp^2$  분율이 달라지므로 막의 기계적 물성 변화 요인으로 작용할 것이다.

### 2.1.2 기판 바이어스 전압

FCVA 법의 ta-C 막 증착 공정에서 이온에너지의 크기는 기판 바이어스 전압과 비례관계를 가진다 [1,9,10]. 기판 바이어스 전압의 크기가 달라지면 입사 이온에너지가 비례해서 변화하므로, subplantation model 이 적용될 경우, 이온에너지의 변화로 막의  $sp^3/sp^2$  분율이 결정되어 막의 기계적 물성이 변화할 것이다.

### 2.1.3 주파수 및 듀티 사이클

주파수와 듀티 사이클은 기판 바이어스 전압의 조절 변수로, 주파수는 기판 바이어스 음전압의 작동 주기를 설정하며, 듀티 사이클은 한 주기의 기판 바이어스 음전압 작동 시간을 설정한다. 주파수를 변화시킬 경우 기판 위에서 카본 이온의 이동 및 증착 정도가 달라질 것이며, 듀티 사이클에 따라 기판 바이어스 전압에 의한 입사 이온에너지의 크기의 변화로  $sp^3/sp^2$  분율이 달라져, 박막의 기계적 물성이 변화할 것이다[3,11].

## 2.2 평가 시편의 준비

기판은 산업에서 다양하게 사용되는 SUS304를 선정하였으며, IPA (isopropyl alcohol) 용액으로 초음파 세정을 5분간 진행하고 순수 (deionized water)로 세척하였다. 그 후, 100 ℃ 의 가열로에 기판을 장입하여 1 시간 동안 잔류 수분을 증발시켰다. FCVA 법을 사용한 박막 증착 공정은 Fig. 1과 같은 진공 시스템에서 진행되었으며, 120 ℃ 의 가열을 통해 챔버 내벽에 흡착된 수분을 제거하였고, 초기 진공  $10^{-2}$  Pa 에서 공정을 시작하였다. 우선, Turn table 과 Substrate Jig 모두 회전 상태에서 선형 이온 소스를 통해 10분간 이온 세정을 실시하여 표면 산화물 및 불순물을 제거하였다. 이후, 기판의 위치를 아크 소스 앞에 고정시킨 뒤, Turn table 은 정지하고 Substrate Jig 만 회전시켜 ta-C 박막 증착 공정을 실시하였다. 직교배열표의 실험 조건에 대한 ta-C 박막의 두께를 0.5  $\mu\text{m}$  로 동일하게 설정하기 위하여 아크 전류에 따른 증착률 데이터를 참조하여 공정 시간을 설정하였다. 세부 공정 조건은 Table 2에 기재한 바와 같이 진행하였으며, 실험 순서는 임의로 설정하였다.

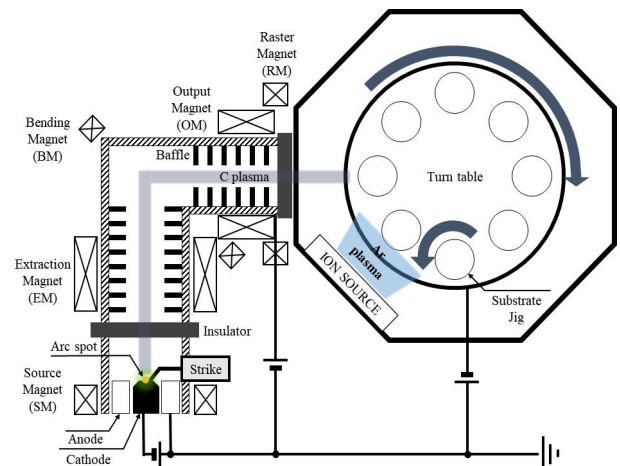


Fig. 1. Schematic illustration of FCVA coating system.

Table 2. Experimental conditions of ta-C film coating process.

| Process No. | Process type    | Experimental condition  |
|-------------|-----------------|---|
| 1           | Ion cleaning    | Discharge voltage : 2.5 kV<br>Discharge current : 450 mA<br>Flow rate of Ar gas : 45 sccm |
| 2           | ta-C deposition | L9 orthogonal array condition   |

## 2.3 ta-C 박막의 특성 평가

대표적인 평가 특성치로 코팅 증착 속도, 경도, 결합 구조 ( $I_D/I_G$  ratio) 그리고 스크래치 파괴 특성

을 반영할 수 있는 소성 변형에 대한 저항성 인자 ( $H^3/E^2$ )를 선정하였다. 코팅 증착 속도의 경우, 레이저 공초점 현미경 (Olympus LEXT OLS5100, Japan)을 통해 증착이 완료된 시편의 박막 두께를 측정하여 코팅 증착 속도를 도출하였다. 또한 테이블 탑 나노 압입 시험기 (Anton-paar NHT3, Austria)를 사용하여 압입 하중 2 mN 에서 경도를 측정했으며, 라만 분광기 (Horiba Co. Ltd., Japan)을 사용하여 탄소 네트워크의 결합 구조 ( $I_D/I_G$  ratio)를 확인하였다. 스크래치 파괴 특성의 경우, 스크래치 테스터 (J&L scratch tester PRO, Korea)를 사용하여 0.2 mm/s 의 속도 및 스크래치 길이 20 mm 로 설정하였다. 압입 하중은 1 N 부터 10 N 까지 0.09 N/s 의 값으로 증가하도록 설정하였다. 설정값으로 스크래치 테스트 진행 후, 트랙에서 나타난 스크래치 파괴 거동에 대해 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결합 구조 ( $I_D/I_G$ ) 및 경도 분석

많은 연구결과에서  $I_D/I_G$  비율이  $sp^3/sp^2$  와 상관 관계가 있으며 이를 적용할 수 있음이 확인되었다. 일반적으로  $sp^2$  분율이 증가함에 따라  $I_D/I_G$  는 증가하며,  $sp^3$  분율이 증가함에 따라  $I_D/I_G$  는 감소한다 [12-14]. 따라서,  $I_D/I_G$  비율과 경도 측정치에 대한 상관관계를 검증하기 위해 Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 라만 스펙트럼에 대하여 가우시안 함수를 적용해 2개의 피크를 추출하여  $I_D/I_G$  값을 도출하였다. 경도 및  $I_D/I_G$  측정치를 선형 피팅 한 결과, Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 경도가 증가함에 따라  $I_D/I_G$  가 비례적으로 감소하는 관계를 도출하였다. 또한  $R^2$  (Coefficient Of Determination, COD)가 0.91 수준으로 매우 높은 상관관계를 가지는 것으로 나타났으며 이를 통해 경도 및  $I_D/I_G$  측정치에 대한 신뢰성을 확보하였다.

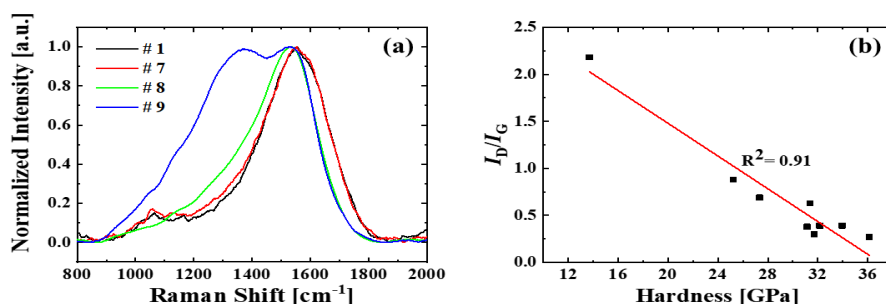


Fig. 2. (a) Raman spectra, (b) relationship between  $I(D)/I(G)$  ratio and hardness.

#### 3.2 스크래치 파괴 거동 분석

Table 1의 9가지 실험에 대한 스크래치 테스트를 진행하였다. Fig. 3(a)는 스크래치 방향으로 하중이 선형적으로 증가함에 따른 스크래치 트랙이며, 전반에 걸쳐 Chevron crack 이 관찰되었고 이후 트랙 중반부에는 Conformal crack 이 발생하였다. 또한 Conformal Crack 으로부터 기판이 노출됨에 따라 Spallation 이 발생하였다. Chevron crack 은 인장 균열 (tensile cracks)의 한 유형으로 압자 후면에 국부적 인장 응력이 작용하여 균열이 발생한 것으로 보이며, Conformal crack 은 압자 아래로 막이 밀리면서 인장 굽힘 모멘트가 작용하여 압자 전면 반원 궤적을 따라 균열이 발생하였다. 이때, Conformal crack 이 막 두께 크기의 스크래치 깊이 (through-thickness cracks)에 도달하면서, 계면 파괴 (Adhesive failure)에 영향을 주어 spallation 현상을 유도한 것으로 추정하였다 [15-18]. 이때, Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이, 동일 하중 (2.7 N)이 작용한 스크래치 트랙에서 No. 5, 6, 7, 9는 Chevron crack 이 발생하지 않았다. 이러한 현상의 분석을 위해  $H^3/E^2$  를 통한 평가를 도입하였다.  $H^3/E^2$  는 소성 변형에 대한 저항성을 의미한다. 따라서  $H^3/E^2$  값이 클 때 소성 변형 정도가 적으며, 작을 때 소성 변형 정도가 크다 [19-21]. Fig. 3(c)에 기재된 No. 1, 4, 6, 9에 대한  $H^3/E^2$  값과, 나노 압입 시험기를 통해 도출된 하중-압입 깊이 그래프인 Fig. 3(d)를 비교해봤을 때,  $H^3/E^2$  값이 낮을수록 탄성 변형 및 소성 변형의 정도가 크다는 사실이 확인되었다. Fig. 3(c)에서 상대적으로 낮은  $H^3/E^2$  값인 No. 5, 6, 7, 9는 타 실험 조건의 시료와 비교하여 스크래치 압자의 압입으로 인해 발생하는 탄성 및 소성 변형 정도가 컸을 것이다. 이때, 큰 변형으로 인해 하중 작용 면적이 넓어져 작용 응력의 감소로 인해 막의 Chevron crack 이 드러나지 않은 것으로 사료된다.

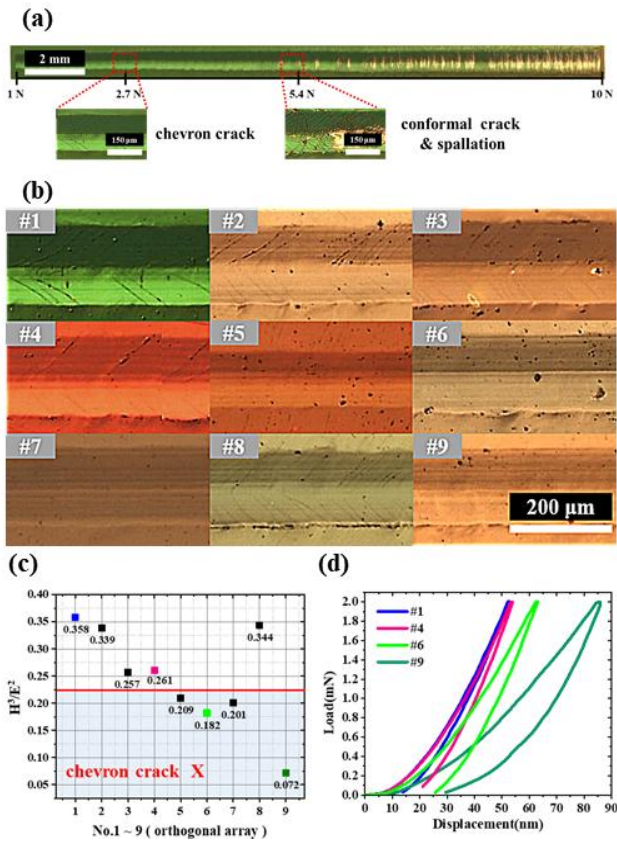


Fig. 3. Images of (a) scratch track on ta-C film deposited with the condition No. 1 in orthogonal array, (b) scratch track at the position 2.7 N for ta-C films, (c)  $H^3/E^2$  of No. 1 ~ 9 in orthogonal array, (d) load-displacement curves from nano indentation.

### 3.3 실험 계획법을 통한 주요 인자 별 상관관계

#### 1) 증착률 (코팅 증착 속도)

Table 3의 직교배열표의 증착률 측정치를 망대 특성치로 대입하여 분산분석을 실시했을 때, 각 인자 및 수준에 대한 그래프인 Fig. 4와 기여도 그래프인 Fig. 5가 도출되었다. 증착률은 Fig. 5(a)에 도시된 바와 같이, 4개 인자 중 A 인자 (아크 전류)의 기여도가 69.7 % 로 가장 높다. 또한 증착률은 Fig. 4(a)에서 A 인자의 수준 2에서 최댓값 (16.8 nm/min)이 도출되었으며, 수준이 0→1→2로 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 이는 아크 전류의 크기가 커질수록 입사 카본 플라즈마 Flux 가 증가하여 증착률이 상승한 것으로 사료된다 [8]. D 인자 (듀티 사이클)의 경우, Fig. 4(a)에서 수준 2에서 최솟값 (12.0 nm/min)이 도출되었고, 수준 0→1→2로 증가함에 따라 증착률이 비교적 선형적으로 감소하였다. 듀티 사이클 (off) 값이 증가함에 따라, 기판에 바이어스 전압의 작동 시간이 감소하여, 증착률이 감소한 것으로 사료된다. Fig. 4(a)에서 B, C 인자는 경향성을 띠지 않으므로 증착률에 미치는 영향은 없는 것으로 판단하였다. 이때, 유의미한 결과를 얻기 위해 Table 4와 같이, 분산 및 최적 조건과 최적 값을 도출하였다. 분산은 Table 3에 도출된 각

Table 3. Results of evaluation regarding to controlled factors and levels of the orthogonal array (L9, 3<sup>4</sup>)

| Factor           | Control parameters |                  |                  |                   | Deposition rate [nm/min] | Hardness [GPa] | I <sub>1</sub> /I <sub>0</sub> | H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> |
|------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                  | A                  | B                | C                | D                 |                          |                |                                |                                |
| Level            | Arc current [A]    | Bias Voltage [V] | Freq uency [kHz] | Duty Cycle [off%] |                          |                |                                |                                |
| 0                | 60                 | 50               | 20               | 20                |                          |                |                                |                                |
| 1                | 80                 | 150              | 50               | 30                |                          |                |                                |                                |
| 2                | 100                | 250              | 100              | 40                |                          |                |                                |                                |
| Experimental No. |                    |                  |                  |                   |                          |                |                                |                                |
| 1                | 0                  | 0                | 0                | 0                 | 9.5                      | 36.1           | 0.27                           | 0.36                           |
| 2                | 0                  | 1                | 1                | 1                 | 10.9                     | 31.1           | 0.38                           | 0.34                           |
| 3                | 0                  | 2                | 2                | 2                 | 10.7                     | 27.3           | 0.69                           | 0.26                           |
| 4                | 1                  | 0                | 1                | 2                 | 13.8                     | 33.9           | 0.39                           | 0.26                           |
| 5                | 1                  | 1                | 2                | 0                 | 14.9                     | 31.7           | 0.3                            | 0.21                           |
| 6                | 1                  | 2                | 0                | 0                 | 13.5                     | 25.2           | 0.88                           | 0.18                           |
| 7                | 2                  | 0                | 2                | 1                 | 15                       | 32.1           | 0.39                           | 0.20                           |
| 8                | 2                  | 1                | 0                | 0                 | 17.6                     | 31.4           | 0.63                           | 0.34                           |
| 9                | 2                  | 2                | 1                | 0                 | 18.2                     | 13.7           | 2.18                           | 0.07                           |

평가 특성치에 대한 S/N비를 환산하여 변동 항 (수준별 S/N 비의 제곱 항의 합과 수정 항의 차)을 통해 계산되었다. 이때, 분산이 작고 경향성이 없는 B, C 인자를 제외 (풀링)하고 A, D 인자에 대하여 최적 조건을 선정하였다. 최적 조건 A<sub>2</sub>D<sub>0</sub> (100 A, 20 %) 에서 증착률 추정치는 16.8 nm/min으로 도출되었다.

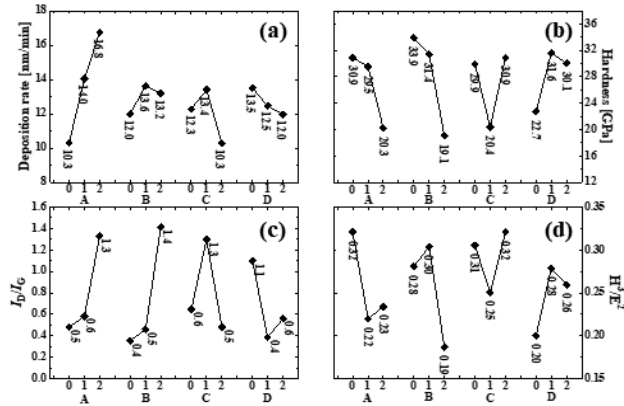


Fig. 4. Values plots of (a) Deposition rate, (b) Hardness, (c)  $I_b/I_G$  and (d)  $H^3/E^2$  for 4 factors and 3 levels.

Table 4. Results of variance analysis.

| Characteristics   | Deposition rate [nm/min]                  |     |     |     | Hardness [GPa]                           |     |      |      | $I_b/I_G$                                |      |      |      | $H^3/E^2$                                 |     |      |      |
|-------------------|---|-----|-----|-----|--|-----|------|------|--|------|------|------|---|-----|------|------|
|                   | Large is better                           |     |     |     | Large is better                          |     |      |      | Smaller is better                        |      |      |      | Smaller is better                         |     |      |      |
| Factor            | A   | B   | C   | D   | A  | B   | C    | D    | A  | B    | C    | D    | A   | B   | C    | D    |
| Deviation         | 32.7                                      | 2.5 | 0.6 | 5.3 | 27.7                                     | 119 | 49.6 | 14.0 | 34.3                                     | 74.0 | 22.2 | 18.1 | 114                                       | 136 | 51.1 | 11.5 |
| Optimal condition | A <sub>2</sub> D <sub>0</sub> (100A, 20%) |     |     |     | A <sub>0</sub> B <sub>0</sub> (60A, 50V) |     |      |      | A <sub>0</sub> B <sub>0</sub> (60A, 50V) |      |      |      | A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> (80A, 250V) |     |      |      |
| Optimal value     | 16.8                                      |     |     |     | 37.1                                     |     |      |      | 0.32                                     |      |      |      | 0.18                                      |     |      |      |

2) 경도

직교배열표의 경도 측정치를 망대 특성치로 대입하여 분산분석을 실시하였을 때, 경도는 Fig. 4(b)에서, A 인자 (아크 전류)는 수준 0에서 30.9 GPa로 가장 높았으며, 수준 0→1→2로 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 2.1.1에서 전술된 바와 같이, 아크 전류가 증가함에 따라 카본 플라즈마 Flux 가 증가하여, 기판 온도의 증가로 인한 thermalization/relaxation 과정이 진행되면서 sp<sup>3</sup> 분율이 감소하여 경도가 감소한 것으로 사료된다. 또한 경도는 Fig. 5(b)에서 B 인자 (기판 바이어스 전압)의 기여도가 41.3 % 로 가장 높았으며, Fig. 4(b)

에서 B 인자 수준 0에서 최댓값 (33.9 GPa)이 도출되었다. B 인자의 수준 0→1→2로 증가함에 따라 경도는 감소하는 경향을 보였다. 2.1.2에서 전술한 바와 같이, 기판 바이어스 전압을 변화시키면 이온에너지의 크기가 비례하여 변화하므로, sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 분율이 결정된다. 이때, Y.H. Cheng et al.에 의하면, 경도는 기판 바이어스 전압이 증가에 따라 증가하다가 thermalization/relaxation 과정이 진행되어 80 V를 기준으로 감소하는 경향을 보였으며, Churl Seung Lee et al.에 의하면, 50 V를 기준으로 위와 유사한 경도변화가 보고되었다 [1,22]. 위의 기존 연구들과 같이, 본 연구에서 B 인자의 수준 0에서의 이온에너지 값은 thermalization/relaxation 과정이 발생하는 임계치에 근접한 값으로 사료 된다. 또한 수준 1 및 수준 2에서는 이온에너지가 임계치를 초과하여 thermalization/relaxation 과정이 진행되면서 sp<sup>3</sup> 분율이 점차 감소하여 경도가 감소한 것으로 사료된다. 본 연구에서 설정한 A 및 B 인자의 증가는 기판 온도를 상승시키고 그로 인해 경도가 감소하므로, 기판 온도 증가에 따른 경도 감소의 영향과 동일하다고 사료된다 [23]. Fig. 4(b)에서 C, D 인자는 경향성을 띠지 않으므로 경도에 미치는 영향은 없는 것으로 판단하였다. 또한 Table 4에 기재된 분산 분석에서 최적 조건 A<sub>0</sub>B<sub>0</sub> (60 A, 50 V)에 대한 경도 추정치는 37.1 GPa 로 도출되었다.

3) 결합 구조 ( $I_b/I_G$ )

본 연구의 3.1에 기재된 바와 같이, 경도와  $I_b/I_G$ 는 음의 정비례 관계를 가지므로  $I_b/I_G$ 를 통해 상대적인 박막의 경도를 파악할 수 있다. 따라서 직교배열표의  $I_b/I_G$ 를 망대 특성치로 대입하여 분산분석을 실시하였다. Fig. 5(c)에서 B 인자 (기판 바이어스 전압)의 기여도가 39.4 % 로 가장 높았으며, Fig. 4(c)에서 볼 수 있듯이, B 인자의 수준 0에서  $I_b/I_G$ 는 0.4 로 가장 낮게 나타났다. A 인자 (아크 전류)의 경우, 수준 0에서  $I_b/I_G$ 는 0.5로 가장 낮았다. 나머지 인자인 C, D 인자는 경향성을 띠지 않으므로  $I_b/I_G$ 에 미치는 영향은 없는 것으로 판단하였다.  $I_b/I_G$ 에 대한 그래프 Fig. 4(c)와 경도에 대한 그래프 Fig. 4(b)는 매우 유사한 경향을 보여,  $I_b/I_G$ 와 경도의 상관관계를 재차 확인하였다. 또한 Table 4에서 최적 조건 A<sub>0</sub>B<sub>0</sub> (60 A, 50 V)일 때, 환산한  $I_b/I_G$  값은 0.32로 도출되었다.

#### 4) 소성 변형에 대한 저항성 ( $H^3/E^2$ )

본 연구의 3.2에 기재된 바와 같이,  $H^3/E^2$  가 낮을수록 막의 변형이 심화되어 압입 하중이 분산되므로 균열 발생이 상대적으로 적다. 따라서  $H^3/E^2$  를 망소 특성치로 설정하여 분산분석을 실시하였다. 그 결과,  $H^3/E^2$  는 Fig. 5(d)에서 B 인자 (기판 바이어스 전압)의 기여도가 43.6 % 으로 가장 높았다.  $H^3/E^2$  는 Fig. 4(d)에서 B 인자의 수준 0→1에서 소량 증가 후 수준 1→2에서 크게 감소하였으며, A 인자 (아크 전류)에 대해서는 수준 0→1에서 크게 감소 후 수준 1→2에서 소량 증가하였다. 이때 A, B 인자에서 수준에 따라 값이 소량 증가하는 구간은  $H$  와  $E$ 의 측정 오차 수준의 매우 적은 변화이므로 값의 변화가 없는 것으로 판단할 수 있다. 따라서  $H^3/E^2$ 은 기판 바이어스 전압 150 V 이하에서 수렴하는 경향을 보이며, 150 V 이상에서 전압의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 아크 전류에 따른  $H^3/E^2$ 은 60 ~ 80 A에서는 아크 전류의 증가에 따라 감소하며, 80 A 이상에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 Table 4에서 최적 조건은  $A_1B_2$  (80 A, 250 V)이며,  $H^3/E^2$ 의 추정치는 0.18로, 본 실험 결과에서  $H^3/E^2 < 0.257$  일 때, Chevron crack 이 발생하지 않았으므로, 최적 조건을 수행할 경우, Chevron crack 이 발생하지 않을 것으로 사료된다.

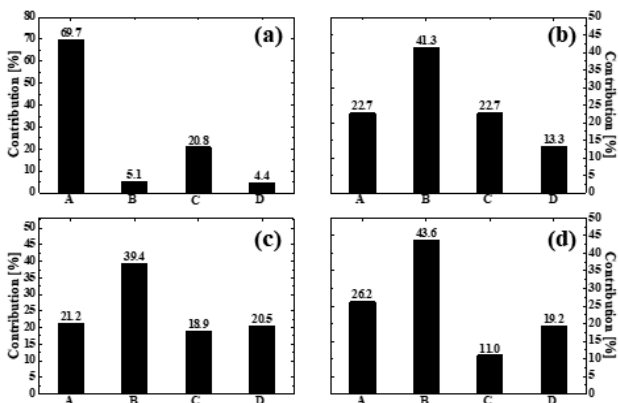


Fig. 5. Contributions of 4 factors to (a) Deposition rate, (b) Hardness, (c)  $I_D/I_G$  and (d)  $H^3/E^2$ .

#### 3.4 최적 조건에서의 물성 검토

Table 4와 같이, 다구찌 기법을 통해 증착률, 경도,  $I_D/I_G$ ,  $H^3/E^2$ 의 최적 조건과 최적 값 추정치가 도출되었다. 본 연구에서는 이 값의 타당성을 검토하기 위해 산업에서 요구되는 주요 물성인 경도와  $H^3/E^2$ 을 택하여 최적 조건에서의 물성 평가를 실시하였

다. 4개의 실험 인자 중 A, B 인자를 주요 변수로 택하고 C, D 인자는 수준 1로 고정하였다. 실험 결과, 경도는 최적 조건  $A_0B_0$  (60 A, 50 V)에서 37.2 GPa,  $H^3/E^2$ 는 최적 조건  $A_1B_2$  (80 A, 250 V)에서 0.19로 도출되었다. 이 값은 Table 4에 기재된 최적 값과 유사하므로 재현성이 확보되었으며 다구찌 강건 설계의 효용성이 입증되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 FCVA 시스템의 플라즈마 에너지 관점에서 ta-C 박막 주요 증착 변수가 증착률, 경도,  $I_D/I_G$ , 스크래치 파괴 거동 등, 막의 기계적 특성에 미치는 영향을 파악하였다. 아크 전류 (A)는 60, 80, 100 A, 기판 바이어스 전압 (B)은 50, 150, 250 V, 주파수 (C)는 20, 50, 100 kHz, 듀티 사이클 (D)은 off time 20, 30, 40 %로 설정하여 다구찌 강건 설계의 L9 직교배열표를 통한 실험이 진행되었다. 분산분석 결과에 대한 대표적인 고찰을 아래와 같이 요약하였다.

1) 증착률은 아크 전류가 주 조절 변수이며, 아크 전류가 증가할수록 증착률은 선형적으로 증가하였다. 이는 아크 전류의 증가에 따른 입사 카본 플라즈마 Flux 증가에 의한 것으로 사료된다. 듀티 사이클은 부 조절 변수로, 기판 바이어스 전압 작동 시간이 감소할수록 증착률은 선형적으로 감소하였다.

2) 경도 및  $I_D/I_G$ 는 기판 바이어스 전압이 주 조절 변수이며, 아크 전류가 부 조절 변수이다. 기판 바이어스 전압 증가 및 아크 전류의 증가에 따라 경도는 감소 ( $I_D/I_G$  증가)하였다. 이는 기판 바이어스 전압의 증가로 인한 입사 이온에너지가 증가와 아크 전류의 증가로 인한 카본 플라즈마 Flux 증가, 2가지의 변화가 각각 기판 온도를 증가시켜 thermalization/relaxation으로 인한  $sp^3/sp^2$  비율이 감소하여 경도가 감소한 것으로 사료된다.

3) 스크래치 트랙의 파괴 거동에 대해  $H^3/E^2$ 이 낮을수록 막의 탄성 및 소성 변형의 증가는 Fig. 3(d)를 통해 확인되었다. 이때, 변형의 증가로 하중 작용면적이 증가하여, 스크래치 압자에 의해 막에 작용하는 응력이 감소하므로 chevron crack의 발생이 상대적으로 적게 나타난 것으로 사료된다. 분석 결과, 기판 바이어스 전압이 주 조절 변수이고 아

크 전류가 부 조절 변수로 나타났으며, 기판 바이어스 전압 150 V 이상에서 전압의 증가에 따라  $H^3/E^2$ 는 감소하였다. 또한  $H^3/E^2$ 는 아크 전류 60 ~80 A에서 전류의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

4) ta-C 코팅막 물성 제어에 효과적인 변수는 기판 바이어스 전압 및 아크 전류로 나타났으며, 주파수와 듀티 사이클은 코팅막의 물성에 적은 영향을 미치는 것으로 도출되었다.

5) 산업 적용을 위해 각 종류별 최적 조건을 선정하였다. 절삭공구의 경우 고경도 및 내충격성이 요구되므로, 경도가 가장 높은  $A_0B_0$  (60 A, 50 V)에서 최적 조건을 가진다. 피스톤 링 및 미끄럼 베어링의 경우, 고경도 보다 내구성이 중요하며, 미끄럼 운동으로 인한 균열 발생 시 대규모 손상을 야기하므로 초기 균열 발생 방지가 중요하다. 따라서  $H^3/E^2$ 가 가장 낮아 큰 변형을 통한 상대적인 균열 발생이 적은  $A_1B_2$  (80 A, 250 V)조건에서 최적 조건을 가지는 것으로 사료된다. 성형 몰드의 경우에도 고경도 보다 압력, 마찰 등 가혹한 환경조건에서 발생할 수 있는 균열에 대한 내성이 요구되므로  $H^3/E^2$ 가 가장 낮은  $A_1B_2$  (80 A, 250 V)조건에서 최적 조건을 가질 것으로 사료된다.

## 후 기

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-미래소재디스커버리사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020M3D1A2102359).

## References

- [1] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, and X. Shi, Influence of substrate bias on the structure and mechanical properties of ta-C:W films deposited by filtered cathodic vacuum arc, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 398-404.
- [2] Jung-Hwan In, and Ju Hyeon Choi, Control of residual stress of tetrahedral amorphous carbon thin film deposited on dielectric material by filtered cathodic vacuum arc source by using mid-frequency pulse bias voltage, *Surf. Coat. Technol.* 349 (2018) 909-916.
- [3] D. Sheeja, B.K. Tay, L.J. Yu, S.P. Lau, J.Y. Sze, C.K. Cheong, Effect of frequency and pulse width on the properties of ta:C films prepared by FCVA together with substrate pulse biasing, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 62-69.
- [4] Yeong-Sik Kim, and Jae-Dong Kim, Process Optimization for Plasma-sprayed  $Cr_2O_3$  Coating by Design of Experiments, *J. of Power Syst. Eng.* 22 (2018) 75-80.
- [5] Young Sik Park, Ha-Mong Shim, Myung Hwan Na, Ho-Chun Song, Sanghoo Yoon, and Keun Sam Jang, Optimization for Electro Deposition Process of PC/ABS Resin Surface Treatment, *The Korean Journal of Applied Statistics* 27 (2014) 543-552.
- [6] John Robertson, Plasma Deposition of Diamond-Like Carbon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 01AF01.
- [7] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, and W. Eckstein, Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10468-10480.
- [8] Jongkuk Kim, Improvement of Source Stabilization and Beam Transport Efficiency in Filtered Vacuum Arc Source of Carbon, Seoul National University (2000)
- [9] Abdul Wasy Zia, Seunghun Lee, Jong-kuk Kim, Tae Gyu Kim, and Jung II Song, Evaluation of bias voltage effect on diamondlike carbon coating properties deposited on tungsten carbide cobalt, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 152-156.
- [10] Peng Wang, Xia Wang, Youming Chen, Guangan Zhang, Weimin Liu, and Junyan Zhang, The effect of applied negative bias voltage on the structure of Ti-doped a-C:H films deposited by FCVA, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3722-3726.



- [11] Md. Anisur Rahman, P. Maguire, S.S. Roy, R. McCann, F. McKavanagh, and J.A. McLaughlin,  $sp^3$  content in ta-C films vs pulse bias width to the substrate: A correlative structural analysis, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 1343-1347.
- [12] Namwoong Paik, Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2170-2174.
- [13] S. Zhang, X.T. Zeng, H. Xie, and P. Hing, A phenomenological approach for the  $I_D/I_G$  ratio and  $sp^3$  fraction of magnetron sputtered a-C films, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 256-260.
- [14] Meng Qi, Jianrong Xiao, Yong Cheng, Zhiyong Wang, Aihua Jiang, Yafang Guo, and Zengren Tao, Effect of various nitrogen flow ratios on the optical properties of (Hf:N)-DLC films prepared by reactive magnetron sputtering, *AIP Adv.* 7 (2017) 085012.
- [15] Ju Hee Kim, Chanhyung Park, and Hyo Sok Ahn, Evaluation of Failure Modes and Adhesion of DLC Films by Scratch Test, *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.* 33 (2017) 127-133.
- [16] S. J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491-498.
- [17] S.J. Bull, and E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribol. Int.* 39 (2006) 99-114.
- [18] Magdalena Łępicka, and Małgorzata Grądzka-Dahlke, The initial evaluation of performance of hard anti-wear coatings deposited on metallic substrates: thickness, mechanical properties and adhesion measurements - a brief review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 58 (2019) 50-65.
- [19] O. Nakonechna, Effect of Cr Dopants on the Structure and Failure Mechanism of TiAlN Multilayered Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 41 (2019) 621-631.
- [20] T. Tsui, G. Pharr, W. Oliver, C. Bhatia, R. White, and S. Anders, Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 383 (1995) 447-452.
- [21] Hind Zegtouf, Nadia Saoula, Mourad Azibi, Larbi Bait, Nouredine Madaoui, Mohamed Redha Khelladi, and Mohamed Kechouane, A study of properties of  $ZrO_2$  thin films deposited by magnetron sputtering under different plasma parameters: Biomedical application, *J. Electr. Eng.* 70 (2019) 117-121.
- [22] Churl Seung Lee, Jin-koog Shin, Jong-Kuk Kim, Kwang-Ryeol Lee, and Ki Hyun Yoon, The control of the structure and properties of tetrahedral amorphous carbon films prepared by Filtered Vacuum Arc, *Journal of the Korean Vacuum Society* 11 (2002) 8-15.
- [23] Yong-Jin Kang, Do Hyun Kim, Hojun Ryu, Jongkuk Kim, and Young-Jun Jang, Effects of Process Temperature on the Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) Coating, *Tribol. Lubr.* 35 (2019) 362-368.