

유리렌즈 성형용 초경합금의 Pt 박막의 특성에 관한 연구

박순섭^{**}, 이기용^{*}, 원종호^{**}

Characteristics of Pt thin films on WC for glass lens molding

Soon-Sub Park^{*#}, Ki-Yung Lee^{*}, Jong-Ho Won^{**}

(Received 17 June 2009; received in revised form 14 September 2009; accepted 21 September 2009)

ABSTRACT

Pt thin films on Cr or Ti interlayer were deposited onto a tungsten carbide(WC) substrate by the ion beam assisted DC magnetron sputtering. The various atomic percent of Cr and Ti underneath of the Pt films were prepared to examine the total thin film characteristics. The microstructure and surface analysis of the specimen were conducted by using the SEM, XRD and AFM. Mechanical properties such as hardness and adhesion strength of Pt thin film also were examined. The interlayer of pure Ti was formed with 40 nm thickness while that of pure Cr was done with 50 nm as standard reference. The growth rate of either Cr or Ti thin film was almost same under the same deposition conditions. The SEM images showed that anisotropic grain of Pt thin films consisting of dense columnar structures irrespectively grew from the different target compositions. The values of hardness and adhesion strength of Cr/Pt thin film coated on a WC substrate were higher than those of Ti/Pt thin film.

Key Words : Pt(백금), Ion beam assisted DC magnetron sputtering, Glass lens Molding core(유리렌즈 성형용 코어), Tungsten carbide(초경합금), Ultra-Precision (초정밀)

1. 서 론

전자제품 및 초정밀광학기기의 발전과 응용에 따라 종래에 사용되던 구면 유리렌즈로는 시스템의 응용 및 정도에 한계가 있고, 플라스틱 렌즈를 사용할 경우 시변형성(時變形性)에 노출되어 장시간 사용 시 본래의 광학적 특성을 유지하기 어려

움에 따라 선진국에서는 전자제품 및 광학기기의 핵심부품인 렌즈에 관한 연구가 활발히 이루어져 광학적 특성이 뛰어난 비구면 유리렌즈로의 대체가 이루어지고 있다. 이러한 비구면 유리렌즈는 일반적으로 초경합금 성형용 코어를 이용하여 고온 압축 성형방식으로 제작되기 때문에 성형용 코어의 초정밀 연삭가공 및 코어면 코팅기술 개발이 시급한 상황이다^[1-3].

특히 최근 비구면 유리렌즈 성형분야에서 성형용 초경합금 코어면의 Pt 코팅은 성형과정 시 유리렌즈와 성형용 코어와의 이형성 향상 및 성형용 코어 수명향상을 위해 주목 받고 있는 기술 분야

* 한국생산기술연구원 호남권기술지원본부

교신저자 : 한국생산기술연구원 호남권기술지원본부

E-mail : pss4633@kitech.re.kr

** 충남대학교 기계·기계설계·메카트로닉스공학과

이다. Pt 코팅은 이 밖에도 고경도, 고탄성, 내마모성, 화학적 안정성을 가지기 때문에 다양한 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있으며, 산업분야에서 광범위하게 적용되고 있다^[4-6].

따라서 본 연구에서는 이온 빔 assisted DC magnetron sputtering 방법을 이용하여 코어와의 강한 접착력을 위해 중간층을 Cr, Ti로 증착한 후 Pt 박막을 증착한 후 박막의 물리적 기계적 특성을 파악하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 초경합금은 기존 금형 제품으로 사용되고 있는 일본 DIJET사의 초경합금 FB-01로 그 합금조성은 94W-5C-1Co(wt.%)이며, 경도는 HV 2400, 초경합금의 입자크기는 약 1.0 μm 이다. 코팅을 위한 시편은 초경합금 FB-01 봉재($\text{\O}10$ mm)를 Diamond cutting machine을 이용하여 3 mm 두께로 절단하였다. 초경합금의 표면은 도시바사의 ULG-100C(H^3)를 이용하여 초정밀 연삭을 수행한 후 연삭흔을 제거하기 위해 다이아몬드 파우더를 사용하여 1.0 μm 에서 0.1 μm 까지 순차적으로 폴리싱 하였다. 이 후 시편 표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물 제거를 위해 알코올과 아세톤으로 각 15분씩 초음파 세척하고 증류수로 세척한 후 건조하여 2차적인 오염을 방지하기 위해 진공데시케이터에 보관하였다.

본 연구에 사용된 PVD 코팅장비는 Fig. 1과 같이 초경합금 시편의 건식세정을 위한 이온 건과 magnetron sputtering으로 구성되어 있다. 코팅은 unbalanced DC magnetron sputtering법을 이용하여 시편에 증착하였다. 코팅 공정은 Table 1에 나타난 바와 같이 타겟과 시편과의 거리는 380 mm로 고정하였다. Cr(99.95at%), Ti(99.99at%)의 중간층 타겟 4"와 최종 박막 타겟 4" Pt(99at%) 타겟을 사용하였고 챔버는 초고순도 아르곤을 사용하여 충전 하였다. 증착하기 전 시편의 표면 잔류응력 및 Co rich 현상을 제거하기 위하여 5×10^{-3} torr 이하의 진공에서 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 30분 동안 열처리 한 후 Cr, Ti, Pt 타겟을 순서대로 3mtorr 이하에서 Ar 가스

량을 유량 조절계로 조절하고 Throttle Valve로 공정압력을 일정하게 유지시켜 200~300 W의 파워를 인가함으로써 양이온(Ar^+) 및 전자(e^-)의 가속화로 타겟의 산화층을 제거 하였다. 또한 초경합금 금형의 표면 불순물 및 산화층 제거를 목적으로 이온 건의 필라멘트로 Ar 가스를 이온화시킨 후 Magnet power, Arc power, 30 kV H. V, -10 kV L. V power를 이용하여 양이온(Ar^+) 및 전자(e^-)들을 가속화시키고 금형에 bias를 -600 V이상 인가한다. 이 가속된 이온은 강한 이온에너지(약2~8eV)를 가지고 금형표면에 re-sputtering 되는데 이러한 현상에 의해 불순물 및 산화물을 제거시켰다. 금형의 수명을 향상시키기 위한 방법으로 이형성 박막인 Pt를 증착시킬 때, 이형성 박막이 금형과 강한 접착강도를 갖게 하기 위해 Cr 및 Ti를 증착시켰다.

챔버 상태는 3mtorr 이하, 온도 300~550 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 타겟파워 200 W, bias -75~-150 V를 인가하여 중간층(buffer)을 150 nm의 두께로 증착시키고, Pt를 같은 공정 조건에서 5 nm/min의 속도로 두께 250~300 nm 증착시켰다. 이후 코팅 층의 인장응력을 제거하기 위한 후처리 공정인 열처리를 시행하여 성형기의 열악한 환경에서 코팅 층이 박리되지 않게 하기위해 실시하였다.

Table 1 Parameter of Ion Bombardment and Sputter Deposition condition

Deposition Parameter	Value
Deposition method	Unbalanced DC Magnetron Sputter
Target	Cr, Ti, Pt (\O : 4" t: 6mm)
Substrate	Si(100mm) wafer, WC(\O :10mm, t: 3mm)
Working pressure	1.0×10^{-3} torr
Gas rate(Ar)	9.0 sccm
Target power	200 W
Deposition temperature	300 $^{\circ}\text{C}$
Target Substrate distance	380 mm
Substrate bias voltage	-150V rotation
Jig rotation	5 rpm



Fig. 1 Schematic unbalanced DC Magnetron Sputter with Ion Gun

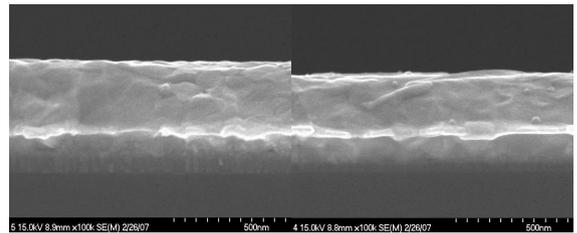
이와 같이 얻어진 시편의 결정성을 조사하기 위해 XRD (X-Ray Diffraction, RIGAKU, DMAX/1200) 로 박막의 상을 확인하였으며, 타겟의 조성과 박막의 조성이 동일한지 알아보기 위하여 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyzer, VG Multilab 2000)를 이용하여 코팅표면에서 깊이 에 따른 박막의 조성을 정량분석 하였다. AFM (Atomic Force Microscope, Nanoscope-III)을 이용하여 코팅 층의 단면관찰 및 코팅 층의 두께를 측정하였다. 증착된 박막의 기계적 물성을 평가하기 위해 Nano indenter (Nano indenter XP, MTS systems) 장비를 이용하여 경도를 측정하였고 Scratch tester (Revetest, CSM instrument) 장비를 이용하여 박막 층의 접착력을 임계 하중값 (critical load: Lc)으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 박막의 미세 조직

Fig. 2는 타겟의 특성에 따라 코팅 층의 성장 두께와 결정조직을 분석하기 위해 코팅층의 단면부를 SEM으로 관찰한 사진이다. 공정순서는 Ar ion bombardment 실시 후 buffer layer 증착, mixing layer 증착, top layer 증착 순으로 하였다. (a)의 경우 buffer layer의 Cr 두께가 50 nm, mixing layer의 Cr/Pt 두께가 117 nm, top layer의 Pt 두께

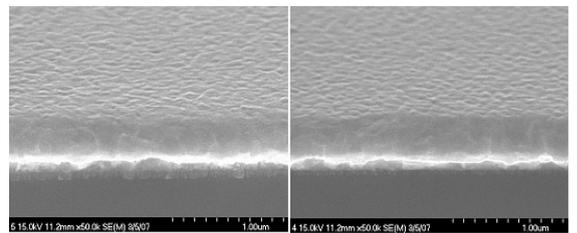
가 300 nm이었으며, (b)의 경우 buffer layer의 Ti 두께가 40 nm, mixing layer의 Ti/Pt 두께가 111 nm, top layer의 Pt 두께가 250 nm이었으며, (a)와 (b)는 Thornton의 박막모델에서 흡착원자의 표면 확산에 의해 지배되는 영역인 zone3 영역과 유사한데 이는 체적확산이 주요한 확산기구로 작동하는 영역이다^[7]. 매우 활발한 원자이동이 발생하고 등방성 입자가 형성된다. 또한 이 영역에서는 박막 증착 중에 축적되는 변형에너지에 의해 재결정이 발생하기도 한다.



(a) Cr/Pt (b) Ti/Pt

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of coatings by different target materials

Fig. 3은 표면특성을 연구하기 위해 시료를 기울여 분석한 결과, 표면 모두 sputter 특성을 살린 거칠기가 매우 낮음을 알 수 있으며 Pt 타겟을 이용해 증착한 (a), (b)는 조대한 등방성 입자로 성장한 것을 알 수 있었다.



(a) Cr/Pt (b) Ti/Pt

Fig. 3 SEM tilt images of coatings by different target materials

Fig 4의 (a)는 Cr/Pt, (b) Ti/Pt 박막 층의 X선 회절 패턴 분석결과로 코팅 층을 JCPDS 카드로 해석하였다. 일반적으로 진공 증착된 박막들은 대부분 강한 우선방위를 갖고 있다. (a)의 Pt가 가질

수 있는 면은 (111), (200), (220)의 면으로서 (111) 면이 우선성장 방향을 가짐을 알 수 있고, Cr 코팅 층에 대한 peak이 나오지 않는 이유 아주 미세하게 성장한 것들이 묻쳐지면서 X선 회절 패턴 분석 결과 검출되지 않았다. (b)의 경우 Pt가 가질 수 있는 면은 (111)면으로 Ti의 (101) 회절강도가 강해 Pt (200), (220) 면에 영향을 미친 것으로 사료된다 [8].

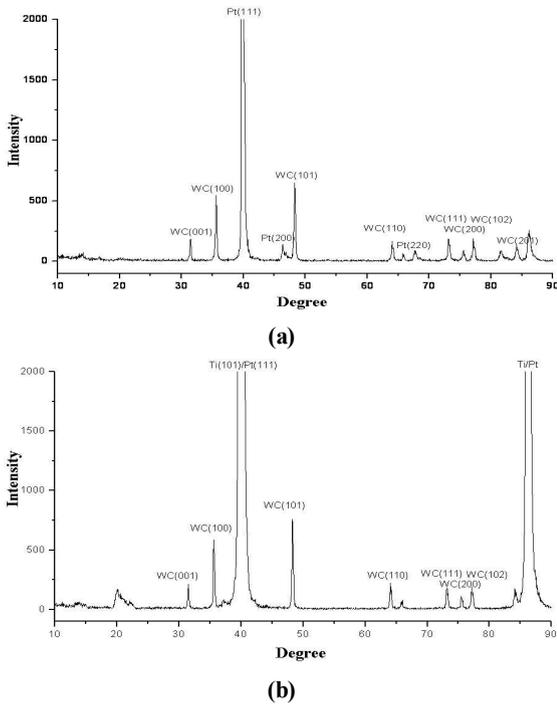


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Pt thin films coated on WC substrate by ion beam assisted DC magnetron sputtering for (a) Cr/Pt, (b) Ti/Pt

일반적으로 발생하는 하드코팅 문제는 모재와 박막재료간의 격자간 거리의 차, 박막내부의 잔류 응력과 같은 원인으로 박막과 모재 사이의 밀착력이 저하되어 박막에 반복적이거나, 일정한 하중이 가해지면 막이 깨지기 쉽게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해 일반적으로 본 코팅 전에 격자간 거리가 최대한 비슷하며, 응력을 완화시켜 줄 수 있는 연한 재료인 Cr 또는 Ti로 buffer layer 코팅 층을 먼저 Si 기판 위에 증착시켰다. 코팅 층의 단

면 사진과 ESCA분석 결과로써 Fig 5 (a)와 (b)는 Pt 타깃으로 top layer를 증착하였고 또 다른(Cr, Ti) 타깃으로 buffer layer를 증착시켰음을 확인할 수 있다. 또한 top layer와 buffer layer 사이에 또 다른 하나인 mixing layer를 증착시켰음을 확인할 수 있다.

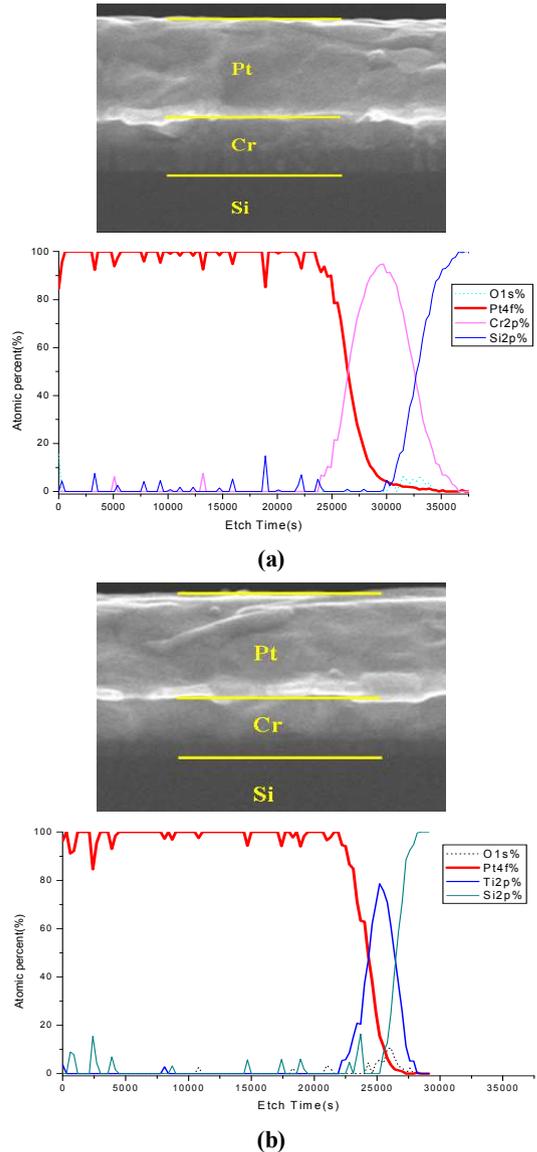


Fig. 5 ESCA depth profiles Pt thin films coated on Si substrate by ion beam assisted DC magnetron sputtering for (a) Cr/Pt and (b) Ti/Pt

3.2 박막의 기계적 특성

3.2.1 박막의 경도

Fig. 6은 Cr/Pt와 Ti/Pt 코팅 시편의 경도와 탄성계수 값을 Nano indenter 장비를 이용하여 표면으로부터 100 nm 깊이까지 이동하면서 측정된 결과이다. Cr/Pt와 Ti/Pt 코팅 박막의 경도는 깊이 20 nm까지는 약 5Gpa의 값으로 측정되었다. 초기 표면의 낮은 경도 값은 코팅층 위의 산화 막에 의한 영향으로 사료되며 40 nm 거리에서부터는 각 경도와 탄성계수 값들이 일정한 값으로 수렴되어 간다. 일반적으로 조직이 치밀하고 결정립이 미세할수록 경도가 증가하는데, 우선방위, 잔류응력, 결정결함 및 불순물의 혼입 등에 의해서 증착 막의 경도가 영향을 받는다.

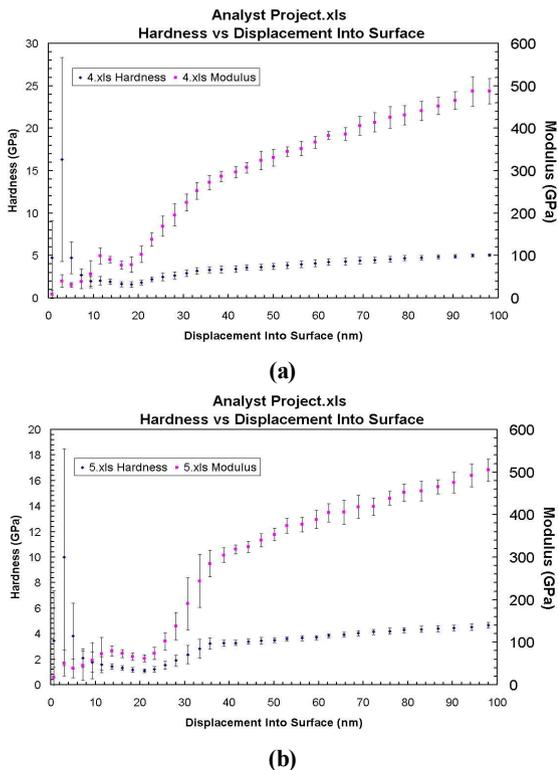


Fig. 6 Surface hardness and modulus of Pt thin films on WC substrate as function of displacement for (a) Cr/Pt and (b) Ti/Pt

3.2.2 박막의 접착력

박막의 접착력에 영향을 주는 인자들에는 박막 및 기판의 화학조성 및 구조, 박막과 기판의 반응성, 기판의 표면 거칠기, 박막의 잔류 응력등과 같은 내부인자와 하중, 온도, 습도, 부식 환경 등의 외부인자가 있다. 박막의 접착력을 측정하는 방법은 여러 가지가 있으며, 장단점을 가지고 있다. 그러나 대부분의 방법은 밀착력이 작은 코팅에 대해서는 효과적이나 밀착력이 큰 코팅에 대해서는 그 측정이 어려움이 많다. 최근 스크래치 테스트 방법에 대한 관심이 높아지고 있으며, 고경도 내마모 코팅에 대한 많은 연구에서 적용되고 있다^[9].

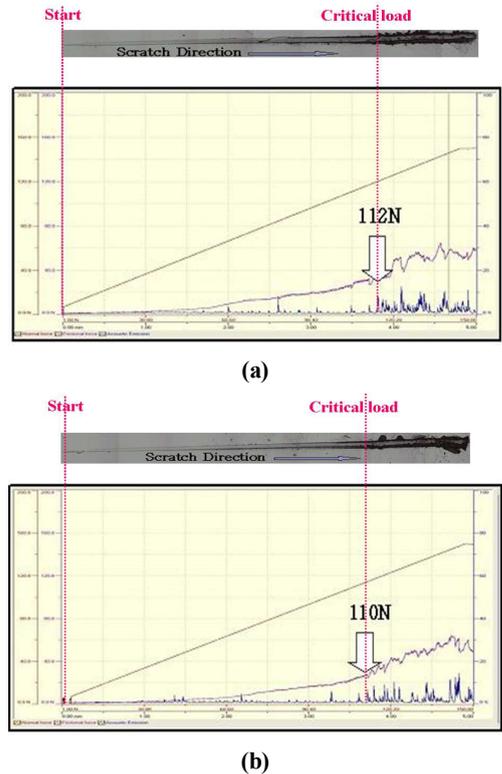


Fig. 7 Critical load (L_c) and scratch track of Pt thin films on WC substrate measured by scratch test for (a) Cr/Pt, (b) Ti/Pt

Fig. 7은 스크래치 테스트 장비로 측정된 임계하중(L_c)값과 광학현미경 사진이다. 임계하중 값은 스크래치 트랙에서 박막 층이 spalling 되는 부분과

acoustic emission peak를 비교하여 결정한다. 그림 (a)는 임계하중 112 N을 보였으며, (b)는 110 N으로 나타났다. 두 종류의 코팅 박막의 접착력으로는 유리 렌즈 성형용 코어의 박막으로 충분한 접착강도를 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 유리렌즈 성형용 코어 소재인 WC에 Ion beam assisted DC magnetron sputtering 방법을 이용하여 코어와의 강한 접착력을 위해 중간층을 Cr, Ti로 증착한 후 Pt 박막을 증착을 수행 하고 다음과 같은 결과를 도출 하였다.

1. SEM으로 코팅 층의 단면을 관찰한 결과 두 가지 방법의 코팅 표면 모두 sputter 특성을 살린 거칠기가 매우 낮음을 알 수 있으며 Pt 타깃을 이용해 증착한 박막은 조대한 등방성 입자로 성장하였다.

2. 코팅 박막의 표면으로부터 100 nm 깊이까지 이동하면서 측정된 결과 Cr/Pt와 Ti/Pt 코팅 박막의 경도는 깊이 20 nm까지는 약 5 Gpa의 값으로 측정되었다.

3. 박막의 접착력을 측정 하기위해 스크래치 테스트한 결과 Cr/Pt 박막의 경우 임계하중 값 112 N, Ti/Pt 박막의 임계하중 값은 110 N으로 측정 되었으며, 두 종류의 코팅 박막의 접착력으로는 유리 렌즈 성형용 코어의 박막으로 충분한 접착강도를 나타내었다.

참고문헌

1. H. Suzuki, S. Kodera, S. Maekawa, N. Morita, E. Sakurai, K. Tanaka, H. Takada, T. Kuriyagawa, and K. Syoji, "Study on precision grinding of micro aspherical surface", J. JSPE,, Vol. 62, No. 4, pp. 619-623, 1998.

2. S. S. Kim, H. U. Kim, S. H. Jeong, H. J. Kim, and J. H. Kim, "Development of F-theta for laser Beam Printer", KIEEME, Vol. 19, No. 4, pp. 386-390, 2006.

3. M. J. Chen, D. Li, and S. Dong, "Research on a large depth-to-diameter ratio ultra-precision aspheric grinding system", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 129, pp. 91-95, 2002.

4. H. U. Kim, S. H. Jeong, Y. P. Park, S. S. Kim, H. J. Kim, and J. H. Kim, "DLC Coating Effect of WC Core Surface for Glass Molding Lens", KIEEME(in Korean), Vol. 19, No. 11, pp. 1050-1054, 2006.

5. H. U. Kim, S. H. Jeong, H. J. Kim, and J. H. Kim, "Optical Properties of Aspheric Glass Lens Using DLC Coating Mold", Key Engineering Materials, Vol. 345, pp. 1577-1580, 2007.

6. H. U. Kim, S. S. Kim, H. J. Kim, and J. H. Kim, "A Study on Influence of PV and Ra with RE-IR Coating of WC Core Surface for Glass Molding Lens", KIEEME(in Korean), Vol. 20, No. 9, pp. 808-811, 2007.

7. William D., "Sputter Deposition", Westwood, AVS Education Committee Book Series, Vol. 2, 2003.

8. Y. I. Chen and J. G. Duh, "Deposition of TiN films with titanium interlayer on low carbon steel by reactive r. f. magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Vol. 46, pp. 371-384, 1991.

9. J. Stallard, S. Poulat and D. G. Teer, "The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester", Tribology International, Vol. 39, Issue 2, pp. 159-166, 2006.