



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 5, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.5.213>

유리렌즈 성형용 금형의 ta-C 보호 필름 제조에 관한 연구

오승근*, 김영만

전남대학교 신소재공학부

Processing of ta-C Protective Films on Mold for Glass Lens

Seung Keun Oh*, Youngman Kim

Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received July 19, 2011 ; revised September 22, 2011 ; accepted October 28, 2011)

Abstract

Recently aspheric lenses are widely used for superprecision optical instruments, such as cellular phone camera modules, digital cameras and optical communication modules. The aspherical lenses are processed using mold core under high temperature compressive forming pressure. It is imperative to develop superhard protective films for the life extension of lens forming mold core. Especially ta-C films with higher sp^3 fractions receive attentions for the life extension of lens forming mold and, in turn, the cost reduction of lenses due to their superior high temperature stability, high hardness and smooth surfaces. In this study ta-C films were processed on WC mold as a function of substrate bias voltage using FVA (Filtered Vacuum Arc) method. The processed films were characterized by Raman spectroscopy and nano-indentation to investigate bonding nature and hardness, respectively. The film with maximum 87% of sp^3 fraction was obtained at the substrate bias voltage of -60 V, which was closest to ta-C film. ta-C films showed better high temperature stability by sustaining relatively high fraction of sp^3 bonding even after 2,000 glass lens forming applications.

Keywords: ta-C, DLC, Filtered vacuum arc, Glass lens mold, Tungsten carbide (WC)

1. 서 론

탄소의 결합은 열역학적으로 가장 안정된 상태에서 흑연(graphite, 100%의 sp^2 결합) 구조를 이루며, 고온 고압의 조건에서 준안정 상태의 다이아몬드(100%의 sp^3 결합) 구조를 이루기도 한다. Diamond Like Carbon(DLC) 박막은 비정질 물질로 sp^1 , sp^2 결합과 sp^3 결합이 혼재되어 있어 sp^2 로 이루어진 흑연과 비교하여 각종 특성들이 우수하며 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성 그리고 화학적 안정성 등 매우 우수한 물리화학적 특성을 갖고 있는 박막재료이다. 또한 DLC 박막은 우수한 표면 조도에 따른 낮은 마찰계수를 가지고 있어 유리렌즈 성형용 금형의 이형성 박막으로 관심을 끌고 있다^{1,2)}.

그림 1과 같이 DLC 박막은 CH_4 , C_2H_2 , 그리고

C_6H_6 등의 탄화수소를 이용하는 수소함유 DLC(a-C:H)와 고상의 흑연 타겟을 이용하는 수소 미함유 DLC(a-C)로 크게 나누어진다. 또한 수소 미함유 DLC 중에서 sp^3 분율이 매우 높아 거의 다이아몬드와 유사한 기계적 특성을 보이는 초경질 DLC를 tetrahedral amorphous carbon (ta-C)로 분류하기도 한다³⁾.

ta-C 박막은 열적 안정성면에서 일반적인 DLC 박막보다 매우 우수하다. ta-C 박막이 열적으로 안정한 이유는 수소를 함유하지 않고, 상대적으로 sp^3 분율이 높기 때문이다. CVD 등의 방법으로 만들어진 a-C:H(수소함유 비정질 탄소) 박막이나 PVD 등의 방법으로 만들어진 a-C(비정질 탄소) 박막에 비해 ta-C 박막은 월등히 높은 sp^3 분율을 가지고 있어 이 때문에 열적 안정성이 아주 우수한 것으로 알려져 있다^{4,5)}. 본 연구에서 적용하고자 하는 유리

*Corresponding author. E-mail : kimy@chonnam.ac.kr

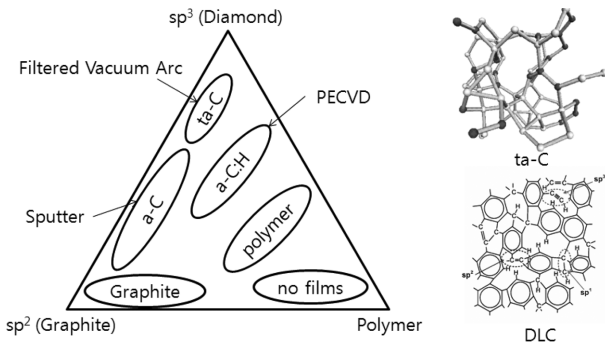


Fig. 1. Bonding nature of diamond-like carbon structure.

렌즈 성형용 금형은 고온 안정성과 높은 경도가 필요하다. 이러한 특성을 감안하면 ta-C 박막은 금형 보호호박막으로서 활용도가 크게 높아질 것으로 생각된다.

DLC 박막의 합성기술은 합성에 사용되는 탄소의 형태에 따라 혹은 이온의 생성가속방법에 따라 몇 가지의 분류방법이 있을 수 있다. 이온의 생성 및 가속 방법에 따라 이온빔 증착, 플라즈마 증착, 스퍼터링, PACVD, FVA(Filtered Vacuum Arc) 등으로 나뉜다. 이 중 FVA 증착법은 다른 물리적 증착 방법에 비해 이온 에너지가 높고, 이온 flux가 높은 특성을 갖기 때문에 ta-C 박막 증착법으로 각광 받고 있다^{6,7)}. 하지만 FVA 증착법에서 가장 큰 문제는 금속 이온과 함께 발생하는 수 μm 크기의 거대 입자의 생성이다. 이 거대입자는 증착물질의 물성을 그대로 가지고 있어 증착된 박막의 물성을 저하시키며, 증착된 박막의 표면조도 또한 나쁘게 하는 결과를 낳는다. 이러한 문제를 해결하기 위해 자기장의 효율적인 배치와 덕트의 설계로 불필요한 거대 입자를 플라즈마 경로로부터 효과적으로 제거한다⁸⁾. 이러한 FVA 증착법을 이용한 ta-C 박막은 고상의 carbon 타겟을 이용하므로 수소의 함유를 원칙적으로 피할 수가 있고 여타의 공정에 비하여 우수한 특성을 지닌 박막을 얻을 수가 있다.

본 연구에서는 유리렌즈 성형용 WC 금형에 FVA (Filtered Vacuum Arc) 코팅장비로 substrate bias voltage를 변수로 ta-C 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 SEM, ESCA 분석을 통하여 박막 형상, 성분분석 등을 행하고, 제조된 박막의 결합구조를 raman 분석하고, 박막의 기계적 물성 및 고온노출에 따른 탄소 결합구조 변화 등을 연구하였다.

2. 실험방법

그림 2는 본 연구에서 사용된 ta-C 박막 증착장비의 모식도이다. FVA 시스템은 크게, 아크 발생,

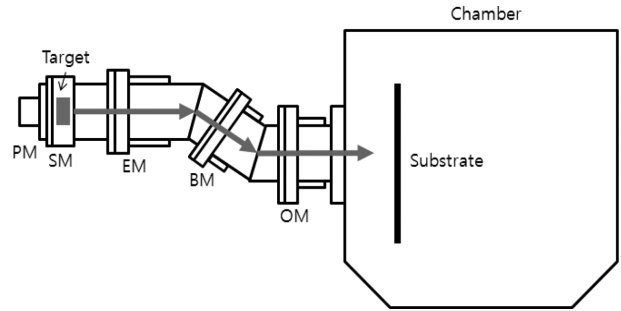


Fig. 2. Schematics of Filtered Vacuum Arc coating system.

증발제어를 위한 음극 증발부, 발생한 플라즈마의 수송 및 거대 입자를 제거하기 위한 필터링부와 전원 및 기체 공급 부 등 3부분으로 나뉘어진다. 아크 발생 및 증발 제어를 위한 음극 증발부는 타겟 물질인 음극 및 수냉 가능한 음극 홀더, 타겟 표면의 아크를 조정하는 영구자석, 표면 아크의 움직임을 자장의 변화로 제어 가능 하도록 하는 소스 전자석(Source magnet: SM), 그리고 발생한 전자 및 이온과 반응하도록 하여 원하는 박막을 형성하도록 하는 활성기체를 공급하는 기체 분배구 및 음극 표면에서 아크를 발생시키도록 도와주는 기계적으로 작동하는 촉발전극으로 구성되어 있다.

발생된 플라즈마의 수송 및 거대입자를 제거하기 위한 필터링부는 음극에서 발생한 증발물질(전자, 이온, 중성입자 및 증발물질의 미소입자)을 기관까지 대량으로 수송하기 위한 자장을 공급하는 인출 전자석(Emission magnet: EM), 하전입자를 기관까지 유도하는 굽힘 전자석(Bending magnet: BM), 그리고 하전입자의 기관에서 분포 및 방향을 조절하는 출구 전자석(Output magnet: OM)으로 구성되어 있다. 플라즈마 덕트는 증발물질을 수송하기 위해 진공을 잡아주며, 음극 증발부와 챔버 사이에서 전기적으로 절연되어 있으며, 바이어스 전압의 인가가 가능하도록 했으며, 덕트 내부에는 거대입자의 반사를 막아주는 배플이 있으며, 외부에는 각종 전자석이 부착되어 있다. 그 밖의 장치로 raster는 아크 플라즈마 제트를 균일하게 조사함으로써 대면적-균일 증착을 가능하게 했으며, 시편홀더는 250 kHz 주파수를 갖는 바이어스 전압을 인가할 수 있도록 챔버와 절연시켰다. 코팅 모재인 WC 시편은 초기 습식세정으로 표면 유기물 및 불순물을 완전히 제거한 후 substrate rotation jig에 플라즈마 간섭이 일어나지 않게 일정한 거리를 유지시켜 장착하고 다음 표 1과 같은 공정조건을 이용하여 박막을 제조하였다. substrate bias voltage를 -50 V 에서 -120 V 로 변화 시키면서 박막을 증착하였다.

Table 1. Deposition parameters

No	Bias (-voltage)	Temperature (°C)	Target power (W)	Pressure (Torr)	Gas flow rate Buffer Chamber (sccm)	Time (min)
1	-50	100	600	1×10 ⁻³	2	60
2	-60					
3	-70					
4	-80					
5	-100					
6	-120					

박막 소재로 사용될 초경합금은 유리렌즈 성형에 주로 사용되는 WC 소재인 일본 DIJET사의 FB01 재질을 사용하였다. 코팅 테스트를 위한 연마는 먼저 절단된 초경시료를 다이아몬드 플레이트에서 조연마를 실시한다. 초경합금의 경우 경도가 높아 연마에서의 연마는 불가능하여 입도별로 제작된 다이아몬드 플레이트를 사용하여 #600-#3000까지 연마한다. 이와 같이 제조된 시료는 정연마를 위해 다이아몬드 페이스트를 사용하여 0.3 μm까지 연마하였다. 연마 완료된 초경 시료에 substrate bias voltage를 변화시키면서 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 Raman 분석을 통하여 sp³ 분율을 측정, 결정구조를 분석하여 ta-C 박막 제조 여부를 판단하고, sp³ 분율에 따른 박막의 경도를 측정하였다.

제조된 박막의 고온 안정성 테스트를 위하여 일본에서 제작된 Toshiba社의 ULG100C(H3) 초정밀 비구면 가공기를 사용하여 유리 렌즈용 금형코어를 가공하였다. 가공된 유리 렌즈용 금형에 박막을 증착하여 GMP(Glass Molding Pressure) system을 이용하여 실제 유리렌즈 성형을 진행하였다. Toshiba社의 GMP system은 batch type 형태로 multi-cavity 성형에 유리하고 성형 중 N₂ 가스가 계속 공급되어 고온 환경 하에서 산소에 취약한 DLC 박막에 적합한 성형 방식이라 판단되어 이 방식을 선택하였다. 렌즈 성형에 직접적으로 연관이 있는 금형은 성형 상태에서 석영 진공관 안에 배치하고 있다. 금형의 내부에는 소재인 glass gob와 metal holder가 결합되어 있고 진공관 외부에서 자외선램프로 가열한다. 하측 금형은 수치제어에 의해 수직으로 움직인다. 성형 진공관내의 공기는 금형의 산화방지를 위해 N₂ 가스를 사용했다. 유량이 제어되는 질소 가스는 성형 후 금형과 형틀을 냉각시키는데 사용된다. 자외선램프를 이용한 가열 방식에 의해 금형 및 소재가 균일하게 가열되면 고정도 및 최적 성형 조건 설정의 자유도 향상을 목표로 첫째로 자외선 램프의 가열에 의한 금형 전체의 균일가열 및 온도 유지, 둘째로 1 μm 분해능의 금형 위치 NC 제어,

셋째로 10 N 분해능의 프레스힘 제어, 넷째로 가열 냉각 속도의 제어 등으로 하여 글라스 원소재를 성형하여 유리렌즈를 성형한다. 성형 chamber 내의 공기는 N₂ 가스를 일정한 압력으로 공급하여 금형의 산화를 방지한다. 또한 성형후의 금형 및 성형품의 냉각에도 유량 제어된 N₂ 가스를 사용하였다. 예열, 가열, 압축, 냉각의 모든 공정이 one cycle에 이루어진다. 성형 온도는 600°C, 글라스 재질은 L-BAL42P 소재를 사용하였다. cycle time은 30 min이 소요된다. 2,000회 성형 후 일반 DLC 박막과 ta-C 박막의 sp³ 분율 변화 및 라만 스펙트럼을 비교 분석하여 고온 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

박막이 증착이 완료된 시편은 SEM 분석을 통하여 그림 3과 같이 모든 조건에서 박막이 증착됨을 관찰하였다. 박막 두께는 70~105 nm로 측정되었다(그림 3). 박막의 두께가 100 nm 정도로 증착되었기 때문에 ESCA를 이용하여 표면의 10 nm 깊이까지의 성분분석을 하였다. C 함량은 92 at.%로 측정되었다(그림 4). 제조된 박막의 결정구조는 raman spectroscopy를 이용하여 분석하였다. raman spectroscopy는 다이아몬드나 DLC박막의 구조를 조사

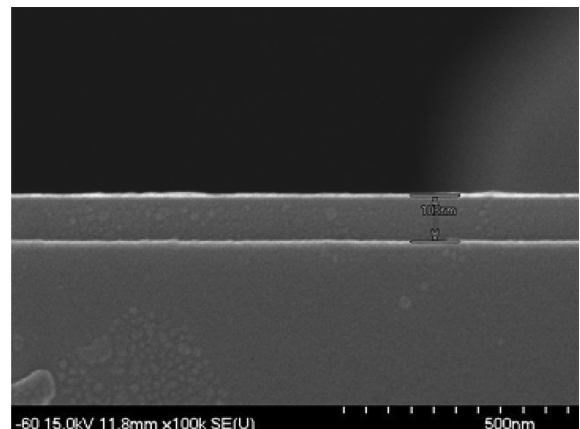


Fig. 3. SEM image of DLC film.

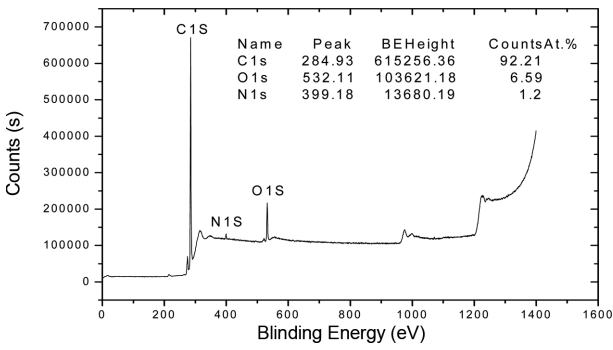


Fig. 4. ESCA spectra of DLC film.

하는데 광범위하게 사용되고 있는 매우 유용한 비 파괴 분석 방법이다. 일반적으로 ta-C 박막은 DLC 박막에 비해 raman 스펙트럼 강도가 매우 낮으며, D-peak이 매우 작아 raman 스펙트럼의 모양이 상당히 대칭적이다. 본 실험의 substrate bias voltage 가 -50, -60, -70 V 조건하에서 대칭적인 raman 스

펙트럼 모양이 관찰되었다(그림 5).

그림 6은 substrate bias voltage에 따른 박막의 sp^3 분율을 표시하였다. ta-C 박막의 raman 스펙트럼의 경우 앞서 기술하였던 대칭적인 특성으로 인해 fitting시 해석의 주위를 요한다. Praver 등은 이러한 점을 고려하여 single skewed lorentzian peak fitting을 이용하여 ta-C 박막의 raman 스펙트럼을 분석한 연구 결과를 발표한 바 있다⁹⁾. substrate bias voltage 값이 -60 V에서 ta-C 박막에 가장 가까운 87%의 sp^3 분율을 보였으며, 바이어스 전압이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 이와 같이 substrate bias voltage 변화에 따라 sp^3 분율이 차이를 보이는 것은 Lifshitz 등이 도입한 subplantation model로 설명할 수 있다¹⁰⁾. 박막이 성장하는 동안 표면에 도달하는 이온은 입사 에너지가 클수록 박막 속으로 깊이 침투할 수 있다. 박막 내부에 침투된 이온에 의해 원자들은 재배열이 가능할 만큼 충분한 에너

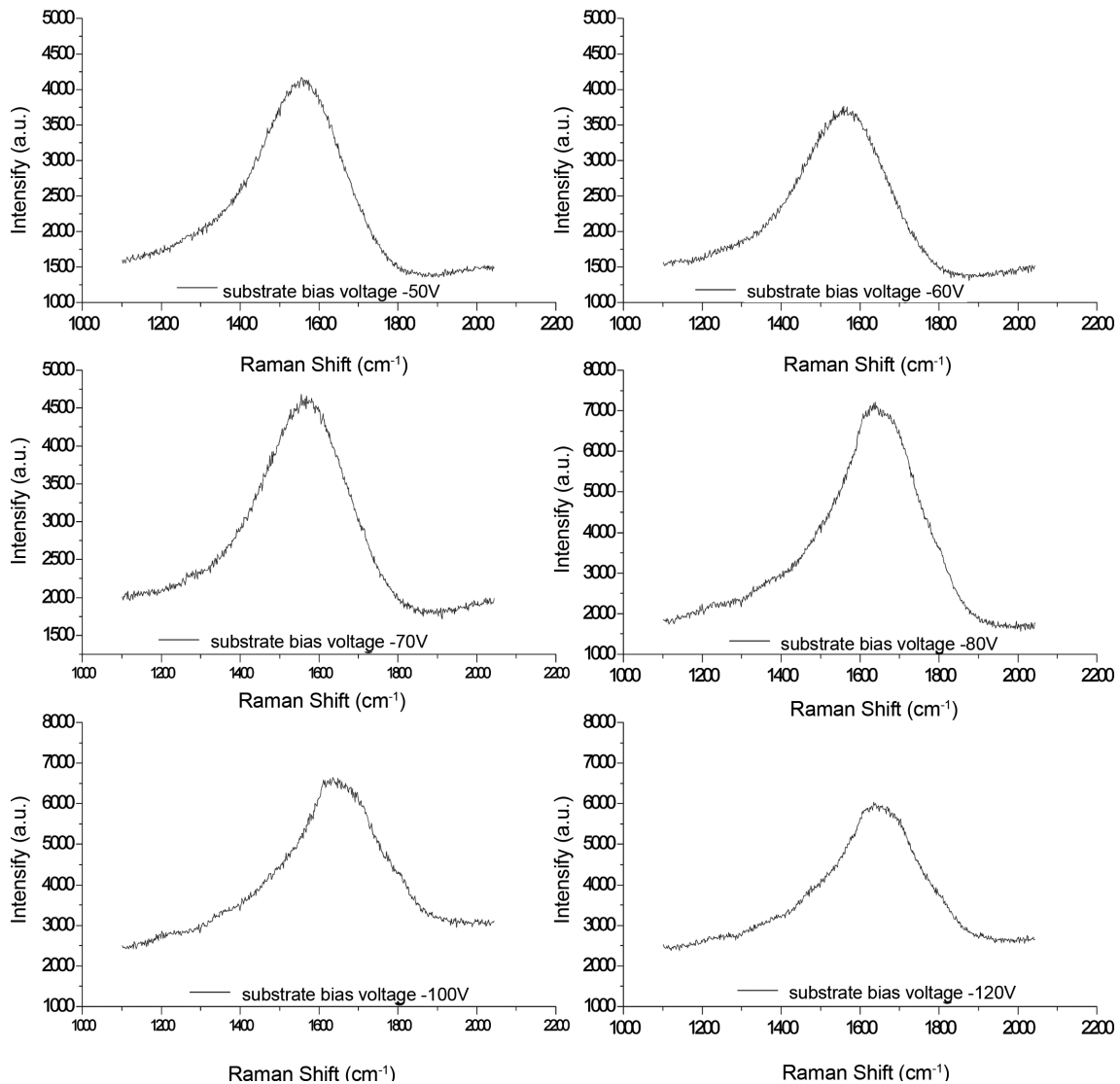


Fig. 5. Raman spectra of DLC films.

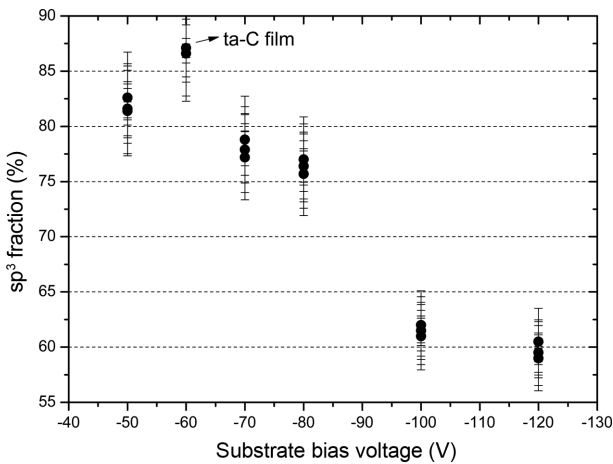


Fig. 6. sp^3 fraction versus substrate bias voltage.

지를 갖게 되며 이러한 현상이 발생한 지역을 subplantation zone이라 하고 subplantation zone에서는 입사된 이온에 의해 sp^3 결합 원자보다 sp^2 결합 원자를 더 멀리 이동 시키므로 결국 sp^3 결합 원자들만 남게 된다. 즉 sp^3 결합에는 일정 이상의 이온에너지가 필요하며 이는 substrate bias voltage 변화를 통해 쉽게 조절할 수 있다. 또한 substrate bias voltage가 일정 이상 증가되면 오히려 sp^3 분율이 감소되는 이유는 높은 에너지에 의해 resputtering되어 sp^3 분율이 낮아진 것으로 판단된다. 이는 Kester 등이 c-BN 박막이 성장하는 조건을 연구하면서도 비슷한 결과가 관찰되었다. 일정 이상의 이온에너지가 입사되면 오히려 resputtering 현상이 일어나 c-BN 함량이 낮아짐을 보고하였다¹¹⁾.

코팅한 시편의 경도는 nano-indentation 방법을 이용하여 측정하였다. 하지만 코팅한 시편 경도를 측정할 경우, 압자에 의한 소성영역이 기판까지 확장되어 경도값에 영향을 줄 수 있으므로, 오직 박막의 경도를 측정하기 위해서는 박막두께와 압흔 깊이 사이의 비가 어느 정도 이상의 값을 가져야 한다. 이 최소비를 일반적으로 박막두께/압흔깊이의 비가 5 이상이면 비교적 정확한 박막의 경도값을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 하지만 본 연구에서 코팅층의 두께는 500 nm 이하이며, 측정된 경도 값은 모재의 영향을 받은 값으로 생각되며, 따라서 경도 값은 상대적 의미만 있다고 생각된다.

그림 7은 Nano-indentation 방법에 의해 측정된 바이어스 전압에 따른 박막의 경도 변화이다. 박막의 경도는 바이어스 전압이 증가함에 따라 -60 V 근처에서 66 GPa의 가장 높은 경도값을 보이며, 다시 경도 값이 감소하는 경향을 보인다. sp^3 분율이 높은 ta-C 박막이 다른 DLC 박막보다 높은 경도 값을 보였다. 또한 FVA 증착법과 다른 RF PACVD나

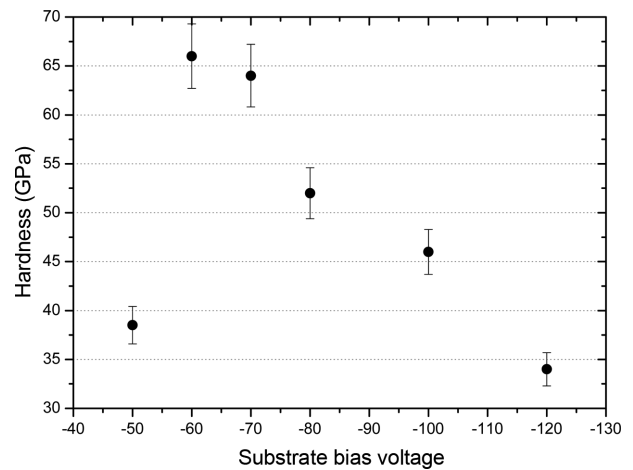


Fig. 7. Hardness of DLC film in terms of substrate bias voltage.

이온 빔 증착법으로 합성된 DLC 박막의 경도에 비해 3~5배 큰 값이다¹²⁾.

일반적인 DLC 박막은 이온에너지가 10~100 eV 범위에서 가장 높은 밀도의 양질의 박막을 얻을 수 있으며, 이는 이온에너지 조절을 통해 막의 물성을 체계적으로 제어할 수 있다는 의미를 가진다. 이러한 이온에너지를 조절하는 방법으로 가장 간단한 방법은 substrate bias voltage를 인가하여 기관과 이온과의 정전기적 인력을 이용하는 방법이다. 또한 FVA 증착법은 95%가 넘는 높은 이온화율 때문에 substrate bias voltage 조절을 통하여 이온에너지 조절이 타 공정에 비해 매우 효과적이다¹³⁾.

성형 후 DLC 박막과 ta-C 박막의 결정구조 변화를 관찰하기 위해 박막 증착후 금형과 2,000회 성형후 라만 분석을 하였다. 표 2와 같이 성형 진행 후 sp^3 분율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. sp^3 분율의 감소량은 일반 DLC 박막과 ta-C 박막 사이에 큰 차이는 없었다. 하지만 그림 8의 라만 스펙트럼을 보면 DLC 박막의 경우 ta-C 박막 보다 2,000회 성형 후 D-peak과 G-peak의 분리가 확연해짐을 알 수 있다. 일반적으로 DLC 박막의 raman 스펙트럼은 D-peak(1355 cm^{-1}), G-peak(1580 cm^{-1}) 두 개의 Gaussian peak으로 분리된다¹⁴⁾. D-peak과 G-peak의 분리는 고온 환경노출에 의해 박막의 기계적 물성에 악영향을 미치는 안정한 상인 sp^2 결합이 급격히 증가되기 때문으로 판단된다¹⁵⁾. sp^3 분율

Table 2. Variation of sp^3 fraction

	After coating	After molding (2,000 shot)
sp^3 fraction of DLC film	72%	25%
sp^3 fraction of ta-C film	87%	31%

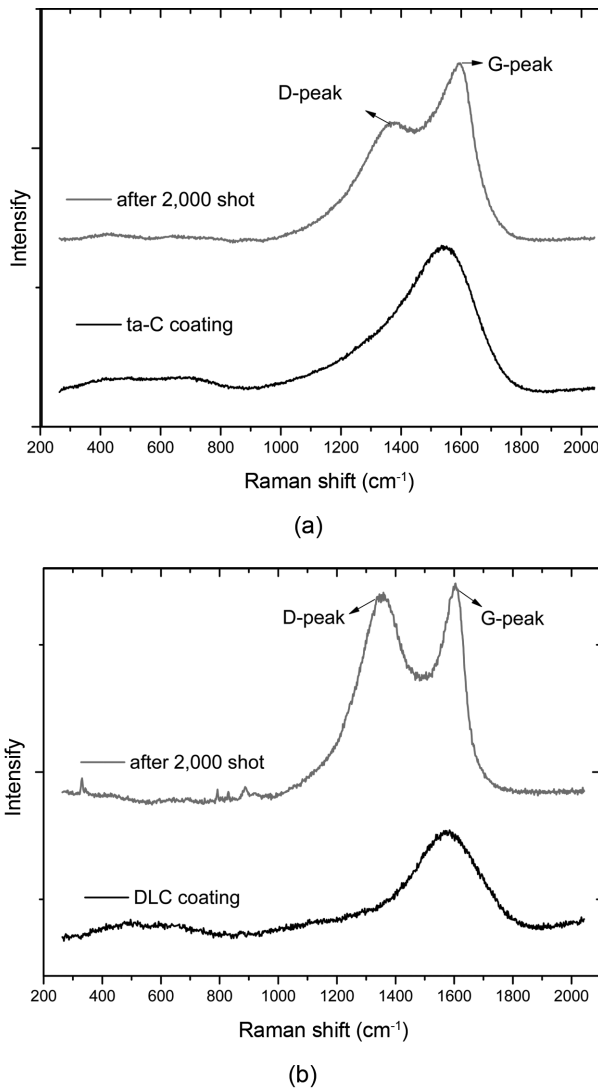


Fig. 8. Raman spectra of ta-C films (a) and DLC films (b).

의 감소량은 DLC 박막과 ta-C 박막의 차이는 크게 없었으나, 안정상인 sp^2 결합이 ta-C 박막에서 좀 더 늦게 진행됨을 알 수 있다.

이와 비슷한 연구 결과로 Neuville 등에 의하면 수소를 함유한 DLC 박막의 경우 통상적으로 300~400°C에서 분해가 일어나고, FVA 방법으로 증착한 높은 sp^3 분율을 갖는 ta-C 박막의 경우 700~800°C에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. sp^3 분율이 100%가 될 경우, 불활성 분위기에서는 1300°C에서 분해가, 산화 분위기에서는 600~700°C에서 산화가 일어날 것으로 예측하였다. 이처럼 FVA 방법으로 증착한 ta-C 박막의 경우 수소, 질소 등의 불순물을 함유하지 않으므로 C-H, C-N 등의 약한 결합이 존재하지 않아, 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 FVA(Filtered Vacuum Arc) 공정을 이용하여 DLC 박막을 제조 하였으며, 또한 substrate bias voltage 조절을 통해 sp^3 분율이 월등히 높은 ta-C 박막을 제조하였다. 이는 substrate bias voltage 조절을 통해 박막의 결합 양상을 체계적으로 제어할 수 있음을 보여주었다.

substrate bias voltage가 -60 V에서 유일하게 sp^3 분율이 87%인 ta-C에 매우 가까운 박막을 제조할 수 있었다. ta-C 박막은 다른 조건에서 제조된 일반 DLC 박막에 비해 경도가 높게 측정되었으며, 실제 유리렌즈 성형공정에 적용해 본 결과 ta-C 박막은 DLC 박막에 비해 고온 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

일반 DLC 박막은 고온 안정성이 취약하여 높은 성형 온도를 요하는 유리렌즈 소재의 경우 적용이 힘들었으나, ta-C 박막은 높은 고온 안정성으로 유리렌즈 성형용 금형의 이형성 박막으로 그 활용도가 매우 높아질 것으로 판단된다.

후 기

본 과제(결과물)는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도 산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. K.-R. Lee, K. Y. Eun, Bull. of the Korean Inst. of Mat. & Mater., 6 (1993) 345.
2. F. Z. Cui, D. J. Li, Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 81.
3. M. C. Polo, J. L. Andujar, A. Hart, J. Robertson, W. I. Milne, Diamond and Related Materials, 9 (2000) 663.
4. S. Anders, J. Diaz, J. W. Ager III, R. Y. Lo, D. B. Bogy, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3367.
5. S. Anders, J. W. Ager III, G. M. Pharr, T. Y. Tsui, I. G. Brown, Thin Solid Films, 308 (1997) 186.
6. D. A. Baldwin, S. Falabella, Livermore 38th Annual Technical Conference proceedings, Society of Vacuum Coaters, 505/856 (1995) 7188.
7. A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, J. Appl. Phys., 75 (1994) 4900.
8. I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka, V. M. Khoroshikh, Sov. J. Plasma Phys., 4 (1978) 425.
9. S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lishitz, G. D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, I. Avigal, R. Kalish, Diamond

- and Related Mat., 5 (1996) 443.
10. Y. Lifshitz, S. R. Ksi, J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett., 62 (1987) 1290.
 11. D. J. Kester, R. Messier, J. Appl. Phys., 72 (1992) 504.
 12. N. Savvides, T. J. Bell, J. Appl. Phys., 72 (1992) 2791.
 13. C. Lee, J. Shin, J. Kim, K. Lee, K. Yoon, Journal of the Korean Vacuum Society, 11 (2002) 8.
 14. M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, T. Akamatsu, J. Appl. Phys., 64 (1988) 6464.
 15. G. Comelli, J. Stohr, C. J. Robinson, W. Jark, Rhy. Rev., B38 (1988) 7511.
 16. S. Neuville, A. Matthews, MRS Bull., Setp. (1997) 22.