

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 MoS₂ 박막의 윤활 특성에 관한 연구

안영환, 김선규

울산대학교 재료금속공학부
 기계부품 및 소재특성평가 연구센터

Tribological properties of MoS₂ film deposited by RF magnetron sputtering

Y. H. Ahn, S. K. Kim

School of Materials and Metallurgical Engineering
 Research Center for Machine Parts and Materials Processing
 University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

Abstract

Sputtered MoS₂ thin films provide lubrication and wear improvements for vacuum and space applications. In this study, deposition of MoS₂ thin films by R.F. magnetron sputtering was studied with regard to the micro-structural change of MoS₂ film and mechanical properties. The coating parameters such as the working pressure, the RF power, the substrate temperature, the etching time were varied to determine how these parameters affected the film morphology and mechanical properties of deposited films. The best wear properties and critical load were observed with the film deposited at 70°C, 1.0×10^{-3} Torr, 170W and 1 hour deposition time. The critical load increased with the increase of sputter etching time.

1. 서 론

고체윤활제는 타 윤활제에 비하여 건성 윤활제로서 피막수명이 길고 액상 윤활제가 도달하기 힘든 부분의 윤활작용과 먼지가 묻지 않고 오염이 되지 않기 때문에 최근에 그 수요량이 급증하고 있는 실정이다. 기존의 고체 윤활제로 광범위하게

사용된 재료는 흑연과 활석이 주종을 이루었으나 최근 관심이 집중되고 있는 고체 윤활제는 MoS₂, WS₂ 및 연질금속(Pb, Ag, Au) 등이 있으며 특히 금속 황화물로써 판상형 구조를 나타내는 MoS₂, WS₂, TaS₂ 등은 고진공, 고온 또는 방사선 조건과 같은 혹독한 사용 환경에서도 증기압이 낮으며 윤활성을 유지하는 특성을 지녀 우주 항공용 재료로

연구개발이 활발히 진행 중에 있다¹⁻⁴⁾.

MoS₂ 증착은 복합도금법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등이 있으나, 낮은 마찰계수 특성과 향상된 밀착력으로 인하여 현재까지도 RF 스퍼터링은 MoS₂ 증착의 보편적인 방법으로 사용되고 있다⁵⁻⁸⁾.

RF 스퍼터링법으로 MoS₂ 박막을 형성할 때 MoS₂ 타겟을 사용하거나 Mo 타겟에 반응성 가스를 주입하는 방법을 주로 사용한다⁹⁾.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 MoS₂ 타겟을 사용하여 MoS₂ 박막을 제조하고자 하였으며 증착 변수들이 박막의 내마모성과 밀착력에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 진공을 형성하고 유지시키는 진공시스템, RF 전원공급장치, 기판지지대, 가스 유입장치로 구성된다. 타겟은 챔버에 고정되어 있으며, ring-type의 영구자석이 부착된 원형 평판 마그네트론 소스에 의해서 플라즈마가 형성된다. 진공펌프는 스퍼터링에 필요한 10⁻⁶ Torr 이상의 초기 진공도를 얻기 위해 확산펌프를 사용하였으며, 1차 진공펌프로는 로터리 펌프를

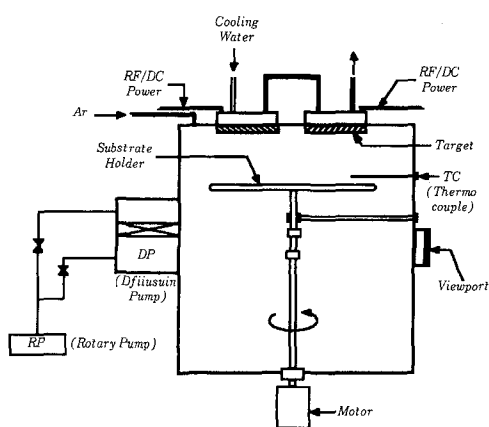


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system.

사용하였다.

시편은 지름이 21.5mm, 두께가 4mm인 디스크 모양의 일반시편과 지름이 28.5mm, 두께가 5mm인 마모 시편으로 제작하였으며, SKD11 공구강(C 1.45%, Si 0.16%, Mn 0.45%, Cr 11.5%)을 사용하였다. 초기 진공도를 로터리펌프와 확산펌프를 이용하여 10⁻⁶ Torr까지 만든 다음 고순도 Ar (99.999%)을 주입하여 작업압력을 맞추고 타겟표면에 흡착되어진 오염물질을 제거하기 위하여 pre-sputter를 행하고 SKD11 모재위에 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 MoS₂ 박막을 증착시켰다.

타겟은 지름이 76mm이고 두께가 6mm인 MoS₂ (99%)를 사용하였다. 얻어진 박막의 조성을 Electron Probe Micro Analysis (Shimazu, EPMA-1400)로 결정구조를 X-Ray Diffractometer (Rigaku, D/Max-1B)로 조사하였으며 또한 증착된 박막의 밀착력 및 내마모 특성을 scratch tester (Revetest, CSEM, Switzerland)와 자체 제작한 ball-on-disc type wear tester로 측정하였다. 마모 시험 조건은 하중 200g, 회전속도 120rpm, 상대습도 60%이었다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터된 MoS₂ 박막이 윤활막으로 작용하기 위해서는 기본적으로 결정이 층간 슬립이 용이하고 기관과의 밀착력이 좋아야 한다. 즉, 미세구조의 성장형태, 당량비 및 밀착력의 정도가 박막의 윤활성을 지배하게 되므로 재현성이 있는 결과를 얻기 위해서는 기관 조건 및 스퍼터 작업 변수를 면밀하게 제어할 필요가 있다. 또한 윤활성에 직접적인 영향을 미치는 박막의 당량비 특히 S/Mo 및 O/Mo 등의 비가 스퍼터 조건에 따라 변화되어질 수 있으며, S/Mo의 비가 2에 접근할수록 윤활 특성이 우수한 것으로 알려져 있는데¹⁰⁾ 본 실험의 조건에서 S/Mo의 비를 EPMA로 분석한 결과 1.83과 1.88사이의 값을 나타내었다.

타겟과 시편과의 거리 6cm, RF power density 3.75 W/cm², 작업압력 1.0×10⁻³ Torr, 25℃에서 증착한 시편의 X선 회절결과를 Fig. 2에 나타내었다. 스퍼터링한 MoS₂ 박막의 결정은 2H-MoS₂의 비교하였을 때 a₀축으로는 약간 줄어들고 c₀축으로는 늘어난 변형된 층상구조를 가지는 것으로 나타났다. 이는 앞의 EPMA의 결과에서 볼 수 있듯이 황의 결핍에 의하여 층간 거리는 증가하고 층내의 거리는 감소하였기 때문이다. 회절결과를 살펴보면 (100)면의 성장이 우세하며, 결정의 저면이 기판 표면에 수직하게 성장하는 결정화 거동을 나타내고 있다. 이에 대하여 Fleischauer 등^{11,12)}은 기판 표면의 화학적 활성화 자리때문이라고 설명하고 있으며, 이 자리는 열역학적으로 우선 방위인 (001) 저면보다 (100)면과 같은 MoS₂벽면과 더 쉽게 반응하기 때문이라고 설명하고 있다.

증착압력을 1.0×10⁻⁴ Torr, 1.0×10⁻³ Torr, 1.0×10⁻² Torr로 변화시키면서 170W의 power, 상온에서 한 시간동안 증착시킨 MoS₂층의 내마모성 시험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 증착압력이 높아질수록 마찰계수의 값이 급격히 높아지는데, 이는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 증착압력이 높아질수록 입자의 크기가 증가하여 접촉면적을 증가시킴으로 인하여 sliding하는 상대면의 마찰력을 증가시키는 요인으로 작용하여 윤활성질을 저해하기 때문인 것으로 생각된다.

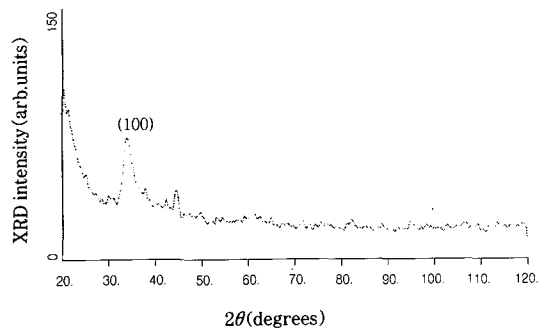


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of MoS₂ films deposited at 10⁻³ Torr

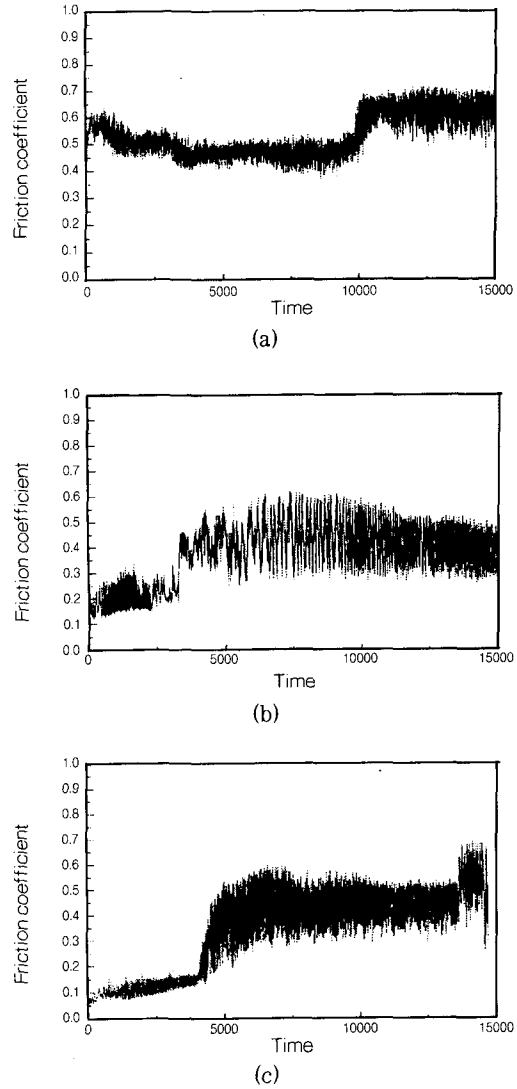


Fig. 3. Friction coefficients of MoS₂ coatings obtained at various sputtering pressures. (a) 10⁻² Torr (b) 10⁻³ Torr (c) 10⁻⁴ Torr

작업 진공도가 MoS₂ 박막의 밀착력에 미치는 영향을 그림 5에 나타내었다. 증착조건이 170 W, 상온에서 한시간 동안 1.0×10⁻⁴ Torr에서 얻은 MoS₂층은 11 N, 1.0×10⁻³ Torr에서 얻은 MoS₂층은 6 N, 1.0×10⁻² Torr에서 얻은 MoS₂층은 7 N으로 1.0×10⁻⁴ Torr에서 얻은 MoS₂층의 밀착력이 가장 양호하였다. 이는 작업 압력이 낮아질수

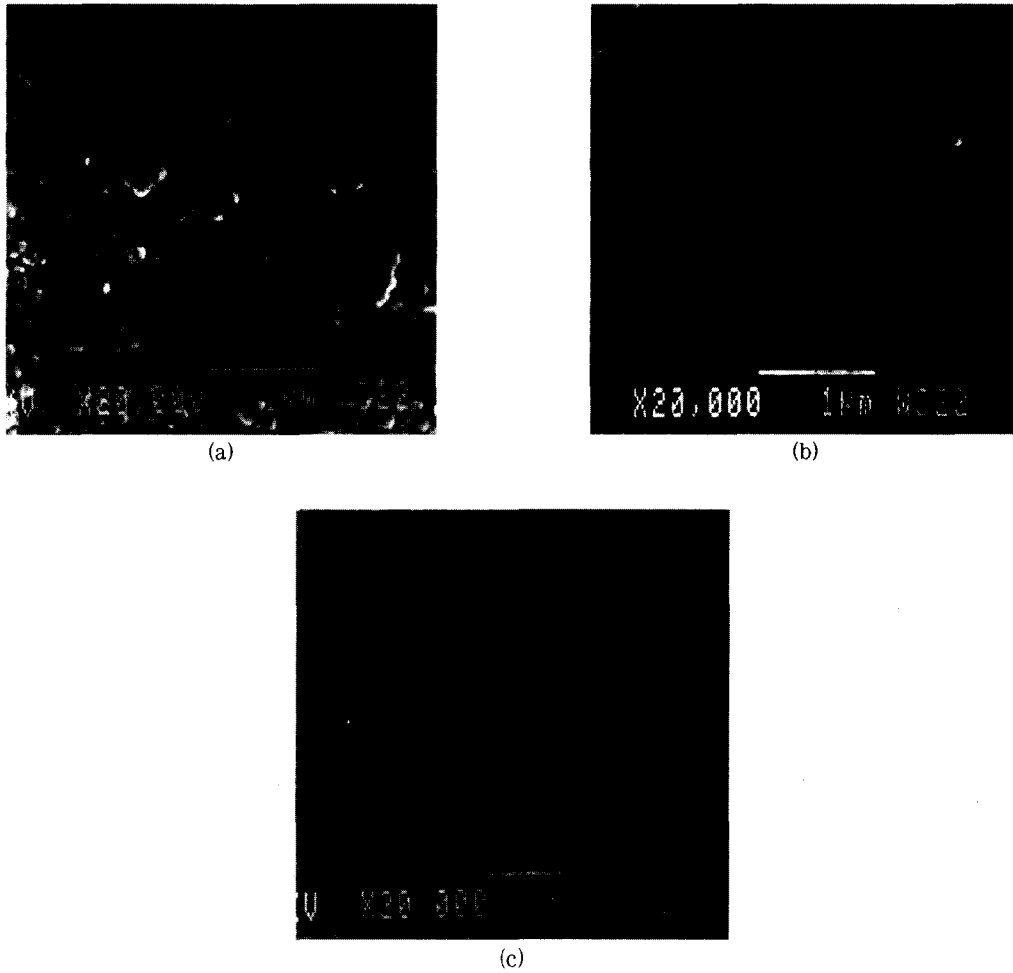


Fig. 4. Effect of Ar pressure on the surface morphology of MoS₂ films
 (a) 10⁻² Torr (b) 10⁻³ Torr (c) 10⁻⁴ Torr

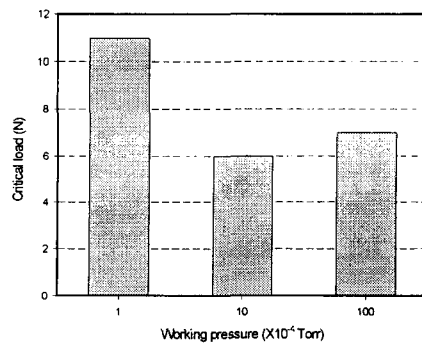


Fig. 5. Effect of working pressure on the critical load of MoS₂ films

록 입자의 크기가 감소하여 피막과 모재사이의 계면을 분리시키는데 더 큰 표면 응력이 요구되어지기 때문으로 판단된다.

Power를 140 W, 170 W, 200 W로 변화(다른 실험조건은 10^{-3} Torr, 상온, 1hr로 고정)시키면서 얻은 MoS₂ 코팅층의 마모 및 임계하중의 변화를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 그림에서 알

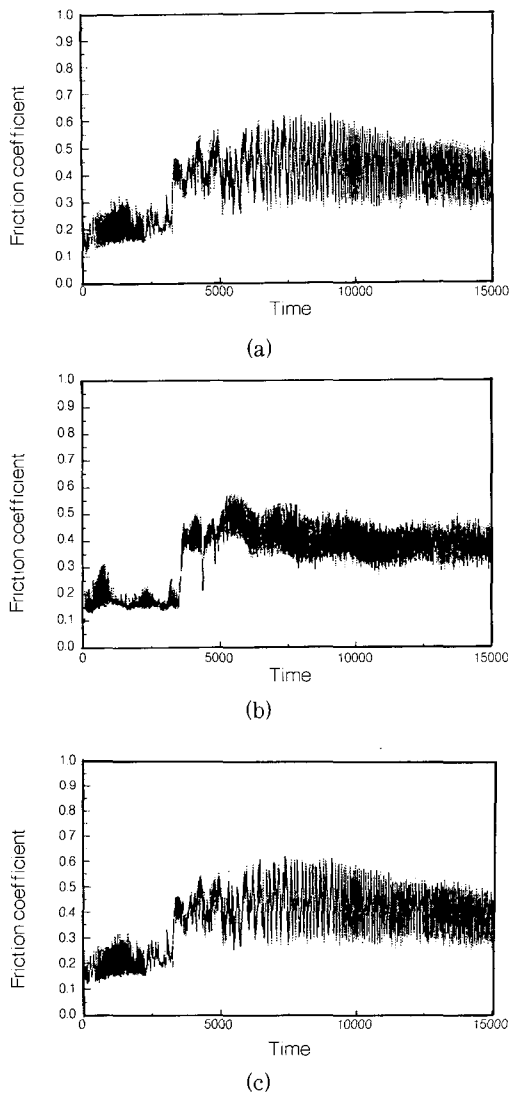


Fig. 6. Friction coefficients of MoS₂ coatings obtained at various deposition powers. (a) 140W (b) 170W (c) 200W

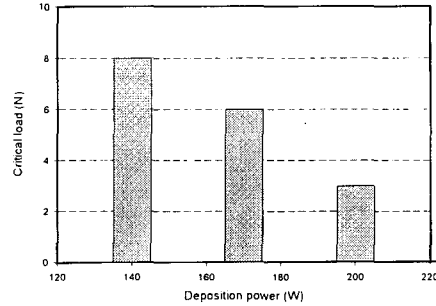


Fig. 7. Effect of deposition power on the critical load of MoS₂ films (10^{-3} Torr)

수 있듯이 power의 변화에 따른 마모특성은 변화가 없었으며, 밀착력은 power의 증가에 따라서 8N에서 3N으로 감소하였는데, 이는 박막 제조시 축적된 내부 응력으로 인하여 power의 증가에 따라서 밀착력이 감소하는 것으로 생각된다.

증착온도를 25°C, 70°C, 100°C, 160°C로 변화(다른 조건은 10^{-3} Torr, 170 W, 1hr로 고정)시키면서 내마모 시험을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 증착온도가 100°C 이상에서는 내마모성이 급격하게 나빠짐을 알 수 있었고, 70°C에서 증착한 시편의 마찰계수가 0.02의 낮은 값으로 내마모 특성이 아주 우수함을 알 수 있었다. 기판온도가 100°C로 증가하면서 급격한 마찰계수의 증가현상이 나타나고 있는데, 이는 위에서 언급한 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하여 접촉계면을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

Spalvins¹³⁾에 의하면 RF 스퍼터한 MoS₂ 박막의 경우 기판온도의 증가에 따라 형성되는 입자의 크기가 증가한다고 보고하였는데 본 연구에서도 기판온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하는 것으로 나타났다. 25°C, 70°C, 100°C, 130°C, 160°C에서 증착한 박막의 임계하중의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는바와 같이 70°C에서 증착한 시편의 밀착력이 14N으로 가장 높았으며 온도가 증가함에 따라 밀착력은 상대적으로 감소하였다. 이는 증착온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상되고 흡착원자들의 이동도가 높아져

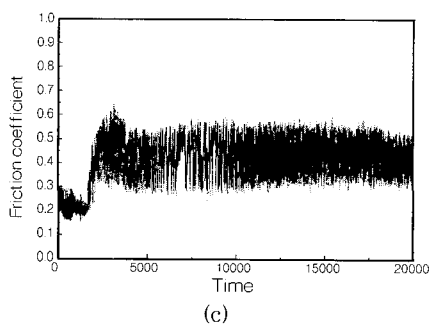
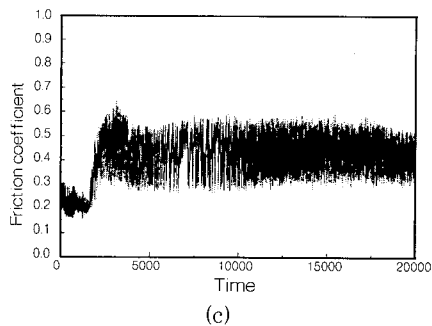
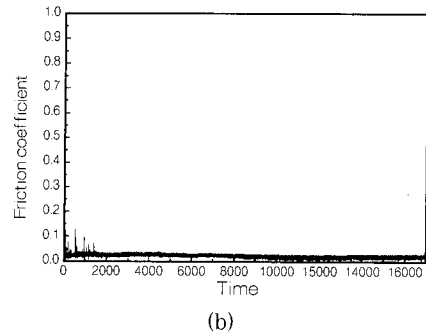
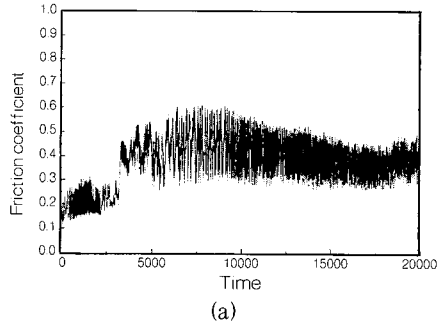


Fig. 8. Effect of deposition temperature on the friction coefficient of MoS₂ coatings.
(a) 25°C (b) 70°C (c) 100°C (d) 160°C

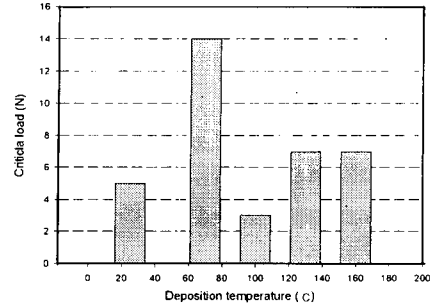


Fig. 9. Effect of deposition temperature on the critical load of MoS₂ films

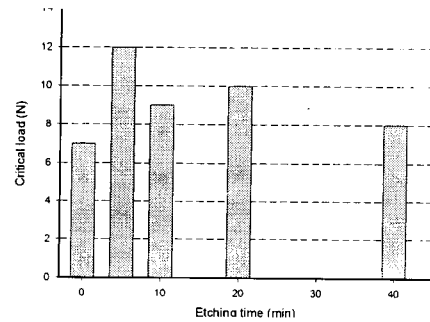


Fig. 10. Effect of sputter etching time on the critical load of MoS₂ films

코팅층과 모재와의 결합력을 촉진시켜 두면 간의 접촉면적을 증가시키므로써 임계하중이 증가되는 것으로 판단된다.

그러나 증착온도가 이보다 상승하였을 때 산화층이 형성되어서 밀착력이 감소한 것으로 판단된다.

스퍼터 에칭시간에 따른 임계하중 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 스퍼터 에칭은 1.0×10^{-1} Torr, -600V에서 행하였으며, 에칭이 끝난 다음에는 1.0×10^{-3} Torr, 170W에서 한 시간동안 MoS₂박막을 증착하였다. 그림에서 보는 바와 같이 에칭을 하지 않았을 때 7N의 임계하중을 나타내었는데 에칭 시간이 5분에서는 12N, 10분에서는 9N, 20분에서는 10N, 그리고 40분에서는 8N을 나타내었다.

일반적으로 스퍼터 에칭을 하게 되면 미소 거칠기가 형성되면서 표면적 증가에 따른 표면에너지 증가를 낮추기 위해서 밀착력이 증가되는데 에칭 시간이 5분을 넘어서면서 임계하중은 12N에서 ~

10N으로 감소하는 것은 증가된 접촉계면이 에칭 시간이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타냄으로 인하여 밀착력이 감소한 것으로 사료된다.

4. 결 론

RF power를 사용하여 마그네트론 스퍼터링법으로 MoS₂ 박막 증착실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 증착압력이 낮을수록 내마모성과 밀착력이 증가하였다.
- 2) power는 내마모성과 밀착력에 거의 영향을 주지 않았다.
- 3) 증착온도 70°C에서 우수한 내마모성과 밀착력을 나타내었다.
- 4) 에칭으로 인하여 임계하중을 7N에서 12N으로 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 "과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구센터"의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. T. Spalvins, J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (1987) 212
2. E. W. Roberts, Tribol. Int., 23 (1990) 45
3. M. R. Hilton and P. D. Fleischauer, Surf. Coat. Technol., 54-55 (1992) 435
4. I. L. Singer, in Fundamental in Friction : Macroscopic and Microscopic Process, Kluwer, Dordrecht, 1992, p.237
5. G. Jayaram, L. D. Marks and M. R. Hilton, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 393-399
6. G. Weise, A. Teresiak, I. Bacher, P. Markschlager and G. Kampschulte, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 382-392
7. T. Le Mogne, C. Donnet, J. M. Martin, A. Tonck and N. M. Pinard, J. Vac. Sci. Technol., A12 (1994) 1998
8. G. Jayaram, N. Doraiswamy, L. D. Marks and M. R. Hilton, Surf. Coat. Technol., 68-69 (1994) 439-445
9. A. Aubert, J. Ph. Nabot, J. Ernoult and Ph. Renaux, Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 127-134
10. J. Ph. Nabot, A. Aubert, R. Gillet and Ph. Renaux, Surf Coat. Technol., 43-44 (1990) 629
11. Jeffrey R. Lince and P. D. Fleischauer, J. Mater. Res., 2 (1987) 827
12. Q. Cong, D. Yu, J. Wang, and Y. J. Ou : Thin Solid Films, 209 (1992) 1
13. T. Spalvins, ASLE , 17 (1973) 1