

Magnetron Sputtering법에 의해 증착한 MoS₂ 박막의 고진공하에서의 트라이볼로지적 특성

안찬욱, 김석삼* 이상로**

경북대학교 기계공학과 대학원, *경북대학교 기계공학부, **한국기계연구원

Tribological characteristics of sputtered MoS₂ films with Magnetron Sputtering Method in High Vacuum

Chan-Wook Ahn, Seock-Sam Kim*, Sang-Ro Lee**

Graduate School, Department of Mechanical Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea

Abstract - The friction and wear behaviors of Magnetron Sputtered MoS₂ films were investigated by using a pin on disk type tester which was designed and manufactured for this experiment. The experiment was conducted by using silicon nitride (Si₃N₄) as a pin material and Magnetron Sputtered MoS₂ on bearing steel (STB2) as a disk material, under operating conditions that include different surface roughness (Polishing specimen, Grinding specimen)(2types), linear sliding velocities in the range of 22, 44, 66mm/sec (3types), normal loads vary from 9.8N, 19.6N, 29.4N(3types), corresponding to contact pressures of 1.9~2.7GPa and atmospheric conditions of high vacuum(1.3×10^{-4} Pa), medium vacuum(1.3×10^{-1} Pa), ambient air(10^5 Pa)(3types). We investigated fracture mechanism in magnetron sputtered MoS₂ films with Magnetron Sputtering method in each experiment.

Key words - tribosystem, outgassing, Magnetron sputtered MoS₂ film, Si₃N₄, pin on disk type, Vacuum, friction coefficient, Specific wear rate, adhesion, transfer film

1. 서 론

최근 항공우주 산업 발전에 따라 우주의 특수한 환경 하에서 서로 접촉하여 상대 운동하는 트라이보시스템 (tribosystem)의 중요성이 부각되고 있을 뿐만 아니라, 그의 원활한 기능과 성능이 요구되고 있는 실정이다. 또한, 우주 환경인 진공, 무중력, 급격한 온도 변화에 따른 열교번현상, 극심한 온도차로 인한 열충격하중, 유성체의 영향등 극한 환경에 견딜 수 있는 특성을 가져야한다[1~3].

이러한 극한 환경중 고진공하에서의 마찰 영향으로 인해 기계구조물의 접촉부 동력전달효율 손실과 마멸을 줄이고, 접촉부의 고성능, 고정밀, 장수명의 요구에 따라 윤활제 개발이 중요한 문제로 대두되고 있다. 또한, 일반 유체윤활제는 아웃가싱(outgassing)현상으로 인해 유체는 고진공하에서 가스형태로 분자의 일부분을 잃어버리게 되며, 증발된 분자들은 기계구조물을 오염시키고 그 성능을 저하시키므로 우주기계구조물에 적용되는 것이 어렵다. 이런 의미에서 고체윤활제는 일반 유체윤

활제를 적용할 수 없는 분야에 적용된다.

이러한 고체윤활제는 크게 MoS₂, WS₂, graphite 등의 층상구조재료, Ag, In, Pb 등의 연질금속 및 PTFE 등의 고분자재료로 나눌 수 있다[3~5].

마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 MoS₂ 박막은 레진본드법에 비해 진공중 가스의 방출이 적고, 균일한 조성과 두께 및 우수한 밀착성을 갖는다. 실제 마찰환경에서 저마찰 뿐만 아니라, 높은 내마모수명의 특성을 가지므로, 최근 높은 정밀도를 요하는 항공우주산업 및 각종 진공장비산업에서 작동하는 장비 및 기구에서 고체윤활제로 적용되고 있다[4~7].

본 연구에서는 진공하에서 우수한 저마찰 특성을 가지는 MoS₂를 실제 베어링으로 사용되는 고탄소 크롬 베어링강(STB2)에 마그네트론 스퍼터링법으로 MoS₂를 증착 시킨 다음, 베어링강의 거칠기 변화에 따른 마찰·마멸 특성과 진공도, 수직하중, 미끄럼속도 변화에 따른 MoS₂ 박막의 마찰·마멸 특성을 연구하고, 각 조건에 따른 MoS₂ 박막의 마멸기구를 규명하고, MoS₂의 트라이볼로지적 특성을 고찰하고자한다.

2. 실험

2.1 시험편

상부 시험편인 디스크 모재는 고탄소 크롬 베어링강(STB2)을 사용하였다. 특히 베어링강은 고체윤활제를 적용하기 위한 모재로 널리 쓰이고 있다. 디스크는 직경 24mm, 두께 4.5mm로 절단하였고, 디스크 시험편의 평균거칠기를 달리 하기 위해 연마기를 사용한 시험편과 사용하지 않은 시험편으로하여 거칠기는 0.01 μmRa와 0.5 μmRa로 두 종류를 준비하였다.

하부 시험편인 핀은 고하중, 고온, 고속의 가혹한 조건에서 이용이 가능하며, 낮은 열팽창계수 및 영률과 고강도, 고경도, 내열충격성, 전기절연성이 우수한 세라믹 재료 중 하나인 질화규소(Si₃N₄)를 사용하였다. 직경 5mm, 길이 20mm로 가공하였으며 접촉부는 반지름 2.5mm인 반구(hemispherical)형상으로 가공하였다.

상부 시험편인 디스크의 MoS₂박막 형성은 정밀 베어링이나 우주기기 베어링등에 사용되는 고체윤활제인 MoS₂를 마그네트론 스퍼터링법으로 MoS₂ 박막을 형성하였다[8].

2.2 MoS₂ Magnetron Sputtering

스퍼터링이란 고진공 하에서 높은 에너지를 갖는 이온, 주로 Ar⁺들을 고속으로 증착 시키려는 재료표면에 충돌시켜 튀어나오는 원자들을 기판에 증착 시키므로써 원하는 두께의 박막 (두께 수 μm이하) 또는 후막(두께 수 μm이상)을 제작할 수 있는 물리적 증착법의 일종으로서 최근 들어서는 반도체, 전자재료 및 자기 기록매체 연구에 필수적으로 사용되고 있으며, 우주응용 분야에 적용되기도 한다[5, 8].

Fig. 1 에는 주로 사용되는 DC-마그네트론 스퍼터링의 개요를 나타내었다. 일반적인 스퍼터링장치는 MoS₂ 타겟에 약 1000~5000V의 (-) 고전압을 가해 모재와 타겟 사이에 전위차를 발생시켜 Ar⁺이온들이 가속되면서 타겟에 충돌할 때 모재에 2차 전자쌍들이 충돌하게 되면 모재의 손상이 발생할 위험이 있지만, 최근에는 이러한 위험성을 줄이고 증착 속도를 높이기 위해 Gun 아래에 자석을 사용하여 타겟 주위에 자장을 형성시킴으로써 스퍼터링 효율 증대, 증착 속도를 높이고 모재 손상도

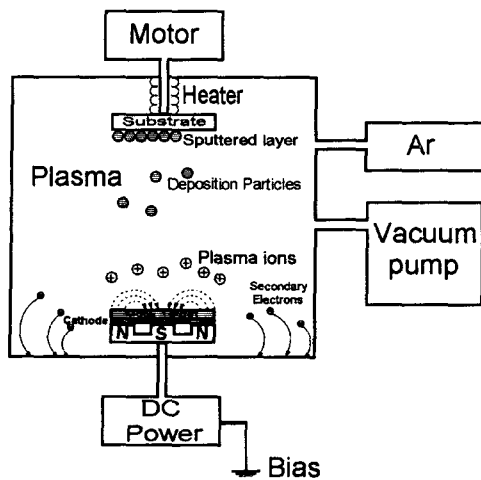


Fig. 1 Magnetron Sputtering system

줄일 수 있는 마그네트론 방식이 많이 채택되고 있다.

시험편의 박막두께는 1 μm이며, 스퍼터링 시간으로 박막 두께를 조절한다. 마그네트론 스퍼터링 전·후의 표면거칠기의 변화는 없었다.

2.4 시험장치

본 실험에 사용된 진공 마찰·마멸 실험기를 Fig. 2 에 나타내었다[11].

실험기의 진공챔버(vacuum chamber)는 로터리 펌프(rotary pump)와 확산 펌프(diffusion pump)를 모두 작동시켰을 경우 $1.3 \times 10^{-4} Pa$ ($10^{-6} Torr$)의 진공도가 가능하도록 하였다. 진공 챔버내의 시험편 마찰부분은 Pin on Disk type으로 모터에 의해 디스크를 회전시켜 고정된 핀과 상대 운동할 수 있도록 하였다. 그리고 핀은 회전 중심에서 7mm 편심시켜 디스크 접촉면에 직경 14mm의 마모트랙(wear track)이 발생하도록 하였다.

2.4 실험방법

본 실험에서는 Pin on Disk 형식으로 회

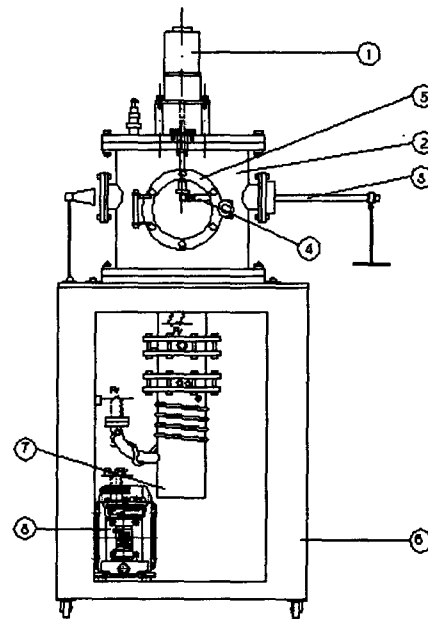


Fig. 2 Schematic diagram of testing apparatus[11]

- ①motor ②vacuum chamber
- ③dead weight unit ④loadcell unit ⑤door
- ⑥frame ⑦diffusion pump ⑧rotary pump

전하는 디스크 하부에 핀을 접촉시켜 마찰·마멸 실험을 수행하였다.

실험순서는 시험편의 초음파 세척→건조→마찰·마멸 실험→초음파 세척→건조→마멸면 거칠기 측정→마멸량 측정·미시적 관찰 순으로 수행하였다.

각각의 실험 조건을 Table 1에 자세히 나타내었고, 총 54회 실험을 2회 반복하였다. 실험실의 온도는 24~26℃로 일정하게 유지하여 실험을 하였다. 본 실험은 다음과 같이 마찰·마멸측정을 하였다. 마찰력 측정은 본 실험기의 로드셀의 전압변화를 아날로그/디지털 변환기를 이용하여 컴퓨터에 데이터의 형태로 저장되도록 하였다. 마멸량의 계산 및 마멸면의 형상을 알기 위해 표면 거칠기 측정기(SURFTEST-500, MITUTOYO)를 사용하고, 이러한 마멸면

Table 1 Experimental conditions

Substrate Roughness	Grinding (0.5 μmRa)	Polishing (0.01 μmRa)	
Normal Load	9.8N	19.6N	29.4N
Vacuum degree	10^5Pa	$1.3 \times 10^{-1}\text{Pa}$	$1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$
Sliding Velocity	22mm/s	44mm/s	66mm/s

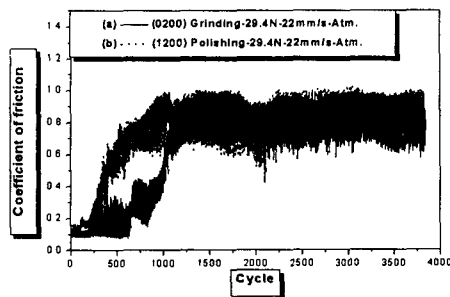


Fig. 3 Variation of the coefficient as a function of the sliding Cycle under load 29.4N, Sliding velocity 22mm/s, in air (a)Grinding (b)Polishing

의 단면곡선을 면적계(Super PLANIX α , TAMAYA)를 이용하여 마멸면적을 구하고 마멸부피를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Magnetron Sputtered MoS₂ 박막의 마찰 특성

Fig. 3은 하중 29.4N, 미끄럼속도 22mm/s, 대기조건에서의 디스크 시편의 표면거칠기 변화에 따른 마찰계수변화를 나타내었다. 저마찰 특성을 유지하다가 250~500Cycle을 전후로 하여 급격히 마찰계수 증가하는 경향을 나타내다가 1500 Cycle 이후로 일정한 마찰계수 값을 나타내지만, 상당히 높은 마찰계수 값을 나타내고 있다. Polishing 시편 보다 Grinding 시편에

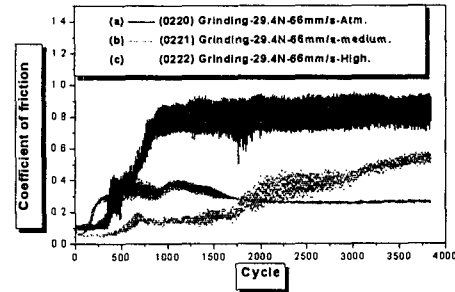


Fig. 4 Variation of the coefficient as a function of the sliding Cycle under Magnetron Sputtered MoS₂ Grinding specimen, load 29.4N, Sliding velocity 66mm/s (a)in air (b)in medium vacuum(c)in High vacuum

서의 마찰계수 임계거리가 긴 것을 확인할 수 있다.

이는 표면거칠기의 증가에 따라 마찰계수가 감소하는 경향을 보고한바 있으며, 적당한 거칠기는 MoS₂ 저장역할을 한다 [3,4,10].

특히, Sputtered film의 경우 모재와 MoS₂ 박막의 접착강도(adhesion strength)에 의존하는데, 스크래치 시험 결과에 의하면 Grinding시편이 Polishing시편에 비해 접착강도가 큰 것으로 나타나고 있다. 이로 보아 접착강도 또한 마찰계수에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Grinding시편, 하중 29.4N, 속도 66mm/s에서의 진공도에 따른 마찰계수 변화 곡선이다. 진공분위기에서 저마찰의 고유특성을 보여주고 있다. 진공도 변화에 따른 마찰특성 변화의 주요인은 산소, 수증기, 탄화수소(hydrocarbon)의 영향으로 보고 되고 있다[6].

대기 중에서 MoS₂ 박막의 황(S)원자는 산소(O)원자와 수증기에 의해 화학적 반응을 일으킨다. 식(1)은 산화의 최종산물인 MoO₃를 생성하는 과정을 나타내며, 이

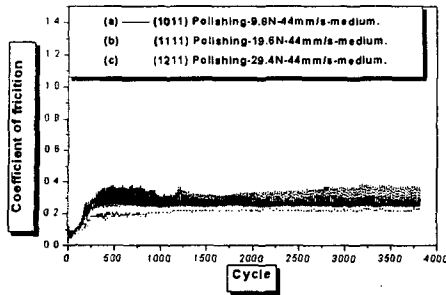
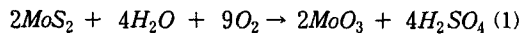


Fig. 5 Variation of the coefficient as a function of the sliding Cycle under Magnetron Sputtered MoS₂ Polishing specimen, Sliding velocity 44mm/s, in medium vacuum (a)load 9.8N (b)load 19.6N (c)load 29.4N

과정에서 전단이 용이했던 특성이 사라지면 마찰계수를 높이는 역할을 하게 된다[4].



진공조건하에서는 산소 및 수증기 등의 오염물 부재 하에서 상대운동에 의해 마찰이 발생할 때, MoS₂ 와 Si₃N₄의 응착(adhesion)이 용이해지면서 쉽게 전이막(transfer film)이 형성된다[6].

MoS₂ 박막에 반복적인 Pin on Disk의 상대적인 움직임이 발생하면, MoS₂ 박막의 소성흐름으로 인해 유합(coalesced)현상이 발생하고, 이로 인한 매끄러운 막(smooth film)을 형성한다[3].

Fig. 5는 Polishing시편, 중진공, 미끄럼속도 44mm/s 조건하의 하중변화에 따른 마찰계수변화 곡선이다. 중진공 조건에서는 대기 조건에서와는 달리 하중이 증가함에 따라 저마찰 특성을 나타내고 있다. 이는 MoS₂의 진공 분위기 하에서 우수한 하중지지 성능(load carrying capacity)을 나타낼 수 있다[9]. 이는 중진공 분위기에서는 하중이 커질수록 전이막 형성을 용이하게 하는 것으로 사료된다.

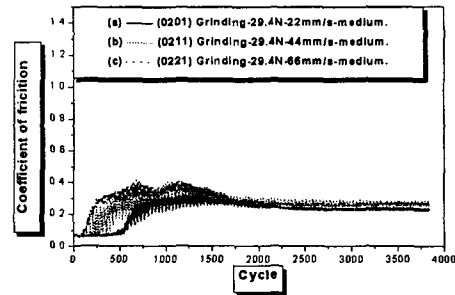


Fig. 6 Variation of the coefficient as a function of the sliding Cycle under Magnetron Sputtered MoS₂ Grinding specimen, load 29.4N, in medium vacuum (a)velocity 22mm/s (b)velocity 44mm/s (c)velocity 66mm/s

Fig. 6은 Grinding시편, 중진공, 하중 29.4N하에서의 미끄럼속도에 따른 마찰계수 변화곡선이다. 중진공 조건에서는 마찰계수 차이가 뚜렷하게 나타나지 않지만, 미끄럼 속도증가에 따라 마찰계수 임계거리가 짧아짐을 알 수가 있다. 이로 보아 미끄럼속도에 따라 MoS₂ 박막은 물리적인 파손이 쉽게 나타나는 것으로 사료된다.

3.2 Magnetron Sputtered MoS₂ 박막의 마멸 특성

Fig. 7과 Fig. 8은 진공도, 하중, 미끄럼속도에 따른 비마멸율(Specific wear rate) 변화를 나타내었다. 진공 조건에서의 경우 대기 조건에 비해 비마멸율이 급격히 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나고 있다. 특히, 고진공 조건에서 비마멸율이 낮게 나타난다. 이는 MoS₂의 진공조건에서 저마찰 특성과 응착으로 인한 전이막 형성이 비마멸율 감소의 주요인으로 사료된다. 즉, 대기조건에서는 산화에 의한 급격한 비마멸율 증가를 보이고 진공조건에서는 산소와 기타 불순물의 상대적인 부

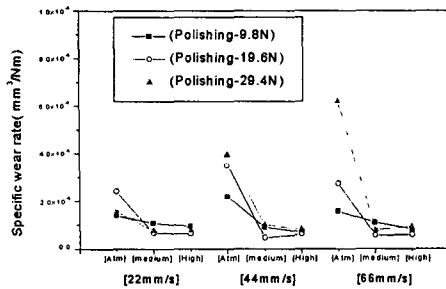


Fig. 7 Specific wear rate of Magnetron Sputtered MoS₂ Polishing specimen after 4000 Cycle

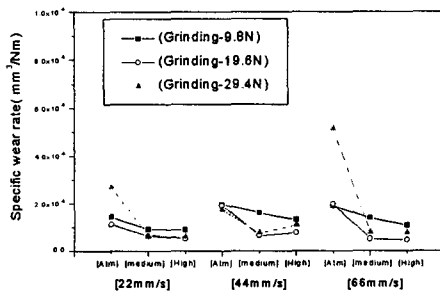


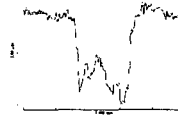
Fig. 8 Specific wear rate of Magnetron Sputtered MoS₂ Grinding specimen after 4000 Cycle

재료 인해 낮은 전단강도를 가진 MoS₂는 응착으로 인한 전이막이 형성되고 있음을 알 수 있다.

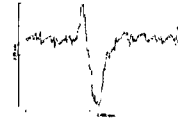
Fig. 9는 진공도에 따른 마찰·마멸 실험 후 표면의 형상을 나타내었다. 대기조건인 (a)에 비해 진공조건하(b), (c)에서는 산소 및 수증기 등의 오염물 부재 하에서 MoS₂ 박막과 마찰상대인 핀과의 응착이 용이해지면서 쉽게 응착막이 형성되는 것을 알 수 있고, (b)에 비해 (c)의 경우 더 응착이 잘 발생했음을 보여준다. 즉, MoS₂ 마멸입자의 응착으로 인해 낮은 비마멸율을 가지는 것으로 사료된다.

3.3 마멸면의 미시적 관찰

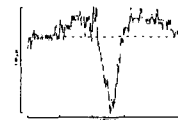
MoS₂ 박막의 마찰·마멸 실험후 마멸면



(a) Surface Roughness under Polishing, 19.6N, 22mm/s, in air



(b) Surface Roughness under Polishing, 19.6N, 22mm/s, in medium vacuum



(c) Surface Roughness under Polishing, 19.6N, 22mm/s, in High vacuum

Fig. 9 Surface Roughness in different atmosphere conditions

에 대한 미시적 관찰을 위하여 SEM을 사용하였다.

Fig. 10 (a)는 마찰·마멸시험전의 MoS₂ 박막이고, (b)는 Pin on disk 접촉으로 인하여 발생한 전단력에 의해 MoS₂ 박막이 파괴되는 개념도이고, (c)(Grinding, normal load : 19.6N, sliding velocity : 22mm/s, atmosphere : High vacuum)는 (b)의 경우처럼 MoS₂ 박막파괴에 의해 얇은 박판 형태로 떨어져나가는 것을 확인할 수 있다. (d)(Grinding, normal load : 29.4N, sliding velocity : 66mm/s, atmosphere : air)는 산소, 수증기, 탄화수소의 영향으로 인한 산화의 영향으로 심한 마멸면을 나타낸다. (e)(Polishing, normal load : 9.8N, sliding velocity : 22mm/s, atmosphere : air)는 대기조건하에서 높은 마찰력에 의한 미끄럼 방향의 수직으로 균열생성은 강한 인장력이 발생되어 높은 마찰계수를 나타내고, 피로마멸현상을 보인다. 이러한 표면손상이 마찰계수,

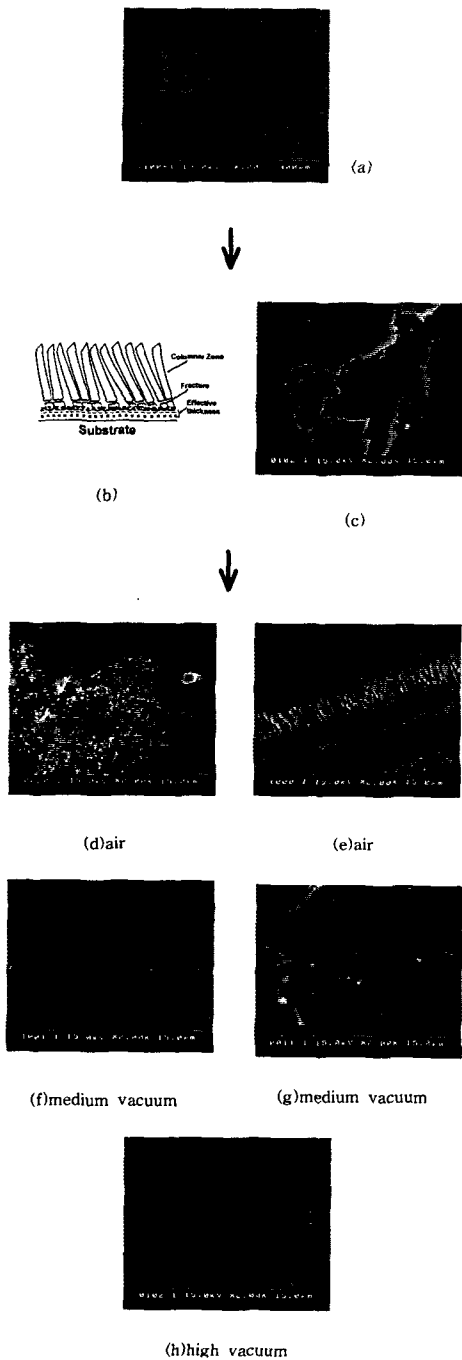


Fig. 10 MoS₂ film fracture mechanism[5,15]

마멸을 증가시키는 것으로 사료된다.

(f)(Polishing, normal load : 9.8N, sliding velocity : 22mm/s, atmosphere : medium vacuum)는 중진공

조건에서 산소 및 수증기 등의 오염물 부재 하에서 MoS₂ 마멸입자의 응착으로 인한 전이막 형성을 보여주고 있다.

(g)(Grinding, normal load : 9.8N, sliding velocity : 44mm/s, atmosphere : medium vacuum)는 강한 소성변형에 의해 미끄럼 방향에 수직으로 MoS₂ wear debris가 표면에 말리는 듯한 형상을 나타내는 것을 볼 수 있다. 말리는 듯한 형상의 debris가 생성되면서 많은 에너지가 필요하게 되고 이로 인해 마찰계수가 상승됨을 알 수가 있다. 중진공에 비해 고진공에서 저마찰 특성이 잘 나타난다. (f)에 비해(h)(Grinding, normal load : 19.6N, sliding velocity : 22mm/s, atmosphere : High vacuum)에서 더욱 매끄러운 전이막이 형성됨을 알 수 있다.

MoS₂ 박막의 마찰·마멸에 영향을 주는 인자는 진공도에 따른 영향이 가장 크게 나타나고, 다음으로 모재거칠기와 박막의 접착강도에 따른 영향으로 나타나고 있다. 물론 하중에 영향도 나타나고 있다.

4. 결론

본 연구는 고진공 조건하에서 고체윤활제로서 널리 사용되고 있는 MoS₂를 마그네트론 스퍼터링법으로 베어링강에 증착하여 디스크 시험편을 제작하고, 핀 재질은 Si₃N₄를 사용하여 Pin on Disk type으로 실험을 수행하였다.

본 실험은 디스크 모재의 거칠기 (Polishing시험, Grinding시험-2종류)를 달리하고, 수직하중(9.8N, 19.6N, 29.4N-3종류)을 변화시키고, 진공도(대기(10⁵Pa), 중진공(1.3×10⁻¹Pa), 고진공(1.3×10⁻⁴Pa)-3종류)를 변화시키고, 미끄럼 속도(22mm/s, 44mm/s, 66mm/s-3종류)의 실험조건들을 변화시켜 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 MoS₂ 박막의 마찰·마멸 특성을 연

구하고 각 조건에 따른 MoS₂ 박막의 파괴기구를 규명하고, MoS₂ 박막의 트라이볼로지적 특성을 고찰하고자 한다.

실험을 통하여 얻어진 결과를 다음과 같이 요약하였다.

1. MoS₂ 박막은 모재의 거칠기가 적정의 거칠기를 가질 때 저마찰 및 낮은 비마찰율을 가지는 경향을 나타내고 있다. 이는 적정의 거칠기는 MoS₂ 저장역할을 하고, 박막의 접착강도를 개선시킨다.
2. MoS₂ 박막은 고진공 조건하에서 산소, 수증기, 탄화수소 등의 부재는 응착에 의한 전이막을 형성하여 저마찰 특성과 낮은 비마찰율을 나타내는 반면에 대기 조건에서는 비교적 높은 마찰계수와 비마찰율을 나타낸다.
3. MoS₂ 박막의 마찰·마멸에 영향을 미치는 주요인자는 진공도, 모재거칠기 변화와 박막의 접착강도, 하중의 순서로 나타난다.
4. 진공도에 따른 마멸기구는 피로마멸에서 응착마멸 그리고 소성변형의 순서로 발생한다.

후 기

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단 외국석학과의 공동연구과제(1997-011-E00 024) 연구비에 의하여 지원되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. C. Tribble, "The Space Environment : Implications for Spacecraft Design", Princeton University Press, 1995.
2. A. A. Voevodin, J. P. O'Neill, J. S. Zabinski "Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications"

Surface and Coatings Technology
Vol. 116-119, pp. 36-45, 1999.

3. R. L. Fusaro, "Lubrication of Space Systems", J. of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, Vol. 51, No. 3, pp. 182-194, 1995.
4. E. W. Roberts, "Thin Solid lubricant films in space", Tribology International, Vol. 23, No. 2, pp. 95-104, 1990.
5. Peter L. Conley "Space vehicle mechanisms" John Wiley & Sons, INC. 1998.
6. A. R. Lansdown, "Molybdenum Disulphide Lubrication" Elsevier, Tribology Series, 35. 1999
7. 黄正淑, 李京竣, 金永焕 "DC 및 RF Sputtering법으로 제조된 MoS₂ 박막의 미세구조에 관한 연구" J. of Korean Inst. of Met. & Mater. , Vol. 32, No. 8, 1994.
8. E. W. Roberts, "Ultralow friction Films of MoS₂ for space applications", Thin Solid Films, Vol. 181, pp. 461-473, 1989.
9. A. J. Haltner and C. S. Oliver, "The frictional properties of some solid lubricant films under high load", J. Chem. Eng. Data, Vol. 6, pp. 128-130, 1961.
10. Mineo Suzuki "Comparison of tribological characteristics of sputtered MoS₂ films coated with different apparatus" wear, Vol. 218, pp.110-118, 1998.
11. 김석삼, 권오원, "고진공하에서 소재의 마찰 및 마멸 실험장치", 대한민국특허출원, 출원번호 10-1999-33223호, 1999.