

구리박막에서 수은 클러스터의 충돌거동에 대한 분자동역학적 연구

정흥철[†]·고선미*·최경민**·김덕줄**

Molecular Dynamics Study on Collision Behaviors of Cluster of Mercury on Thin-Film of Copper

HeungCheol Jeong, SunMi Go, GyungMin Choi and DuckJool Kim

Key Words: Lennard-Johnson Potential(레나드-존스 포텐셜), Liquid Metal(액체금속), Molecular Dynamics(분자동역학), Thin-Film(박막)

Abstract

The interaction between metal molecules and liquid metal molecules was modeled in the molecular scale and simulated by the molecular dynamics method in order to understand behaviors of the cluster on metallic surface in collision process. Lennard-Jones potential had been used as intermolecular potential, and only attraction and repulsion had been used for the behavior of the cluster on the metal surface. As results, the behavior of the cluster was so much influenced by the cluster of liquid metal temperature and function of molecules forces, such as attraction and repulsion, in the collision progress. These results of simulation will be the foundation for the micro fabrication manufacturing by using spray application technology.

기호설명

ψ : 포텐셜 에너지 (J)

fs : 펨토초 (femto second, $10^{-15}s$)

k_b : 볼츠만 상수 (J/K)

N : 분자의 개수

ps : 피코초 (pico second, $10^{-12}s$)

r : 분자간 거리 (m or Å)

r_c : 절단거리 (m or Å)

T : 온도 (K)

t : 시간 (s)

ϵ : L-J 포텐셜 우물의 깊이 (J)

σ : L-J 포텐셜 분자의 직경 (m or Å)

1. 서론

현대 사회에서 액체의 분무기술은 전기·전자부품공정, 코팅, 분무냉각 및 사출가공 등의 다양한 산업 및 기술 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 전기·전자부품에서 나노스케일(Nano scale)의 제품들을 보다 빠르고 대량으로 제조할 수 있는 능력이 요구됨에 따라 초정밀가공 기술에 대한 다양한 연구가 진행되고 있으나,⁽¹⁻³⁾ 나노스케일에서는 가시화는 고사하고 현상의 측정 자체가 곤란한 경우도 있다. 이와 같이 관찰대상의 크기가 극도로 작은 경우에는 분자동역학법(Molecular Dynamics, MD)이 훌륭한 대응수단으로서 실제의 계를 충분히 그리고 정확히 모사할 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 혹은 새로운 이론적 모델의 적합성을 시험할 수 있는 강력한 수단

[†] 회원, 부산대학교 기계공학과, 기계기술연구소
E-mail : zergia@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-3072 FAX : (051)516-9598

* 부산대학교 기계공학과 대학원

** 부산대학교 기계공학과, 기계기술연구소

으로 받아들여지고 있으며 물리학, 계산화학, 분자생물학, 정밀가공 등의 다양한 분야에서 전 세계적으로 응용되고 있다.⁽⁴⁻⁶⁾

국내의 경우에도 지난 10년 전부터 MD에 대한 연구가 활발히 수행되기 시작하였으며, Nam⁽⁷⁾ 등에 의한 액적기화현상, Choi⁽⁸⁾ 등에 의한 구리의 역학적 물성, Yang⁽⁹⁾ 등에 의한 흡착물질의 표면 증발현상, 그리고 Choi⁽¹⁰⁻¹²⁾ 등에 의한 기액계면 현상, 기체분자 속도분포 및 박막의 물성에 관한 연구들이 수행되었거나 진행 중이나 초정밀가공을 위한 나노스케일 박막에서의 액체 클러스터(cluster) 충돌현상에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 분무기술을 이용한 전자반도체 소자의 초정밀가공에서 가공의 대상이 되는 박막 소재와 액체 클러스터의 온도 및 분자간의 인·척력에 영향을 미치는 파라미터를 조정하였고, 이에 따른 나노스케일의 박막에서의 액체 클러스터 충돌거동을 MD기법을 통하여 파악하였다. 얻어진 결과는 초정밀가공의 최적화를 위한 기초자료로서 활용하고자 한다.

2. 분자동역학법

본 연구에서는 분자동역학해석을 통해 박막에서의 액체 클러스터의 거동을 파악하기 위해서 식(1)의 이중물질간의 레나드-존스(Lennard-Jones, L-J)의 12-6 포텐셜을 이용하였다.

$$\psi(r) = \begin{cases} 4 \cdot \alpha \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

여기서, α 와 β 는 이중 물질 간에 미치는 인력과 척력을 결정하는 수, σ_1 과 σ_2 와 ϵ_1 및 ϵ_2 는 각각 박막과 액체 클러스터의 포텐셜 함수를 대표하는 에너지와 거리 파라미터이다.

계산에 사용된 물질로서 액체 클러스터에는 클러스터 전체의 등온분포를 위하여 낮은 Pr 수로 열전도계수가 높고 상온에서 액체로 존재하는 단원자 분자인 수은을, 박막에는 역시 단원자 분자인 구리를 사용하였다. 단원자 분자인 경우

L-J 포텐셜에 의해 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다.⁽⁴⁻⁶⁾

계산계의 온도제어는 분자의 속도를 인위적으로 조절하는 식(2) 및 (3)의 속도스케일(velocity scaling)법을 이용하였다,

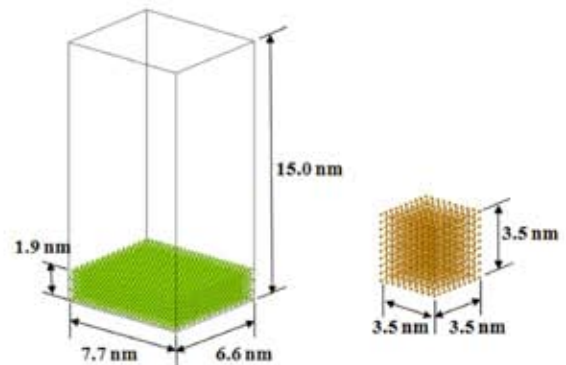
$$T_i = v_i^2 \times \frac{m}{3k_B} \quad (2)$$

$$v_i|_{\neq w} = v_i \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}} \quad (3)$$

여기서, v_i 는 분자 i 의 순간속도, k_B 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant), T_i 는 분자 i 의 속도로부터 계산되어지는 순간온도이며 T_{des} 는 계의 설정온도이다. 이를 통해 분자의 운동속도를 제어함으로써 원하는 온도까지 이행시키는 초기 계산 후에 충분한 시간동안 계에 어떤 인위적인 조작도 가하지 않는 완화(Relaxation)과정을 통해 평형상태를 구현하였다.

3. 계산조건 및 방법

Fig. 1과 Fig. 2는 L-J 포텐셜로 생성된 클러스터와 박막의 배치구조 및 클러스터의 온도변화에 따른 분자거동을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 수은을 사용하여 클러스터를 생성한 뒤, L-J 포텐셜의 타당성을 녹는점(melting point)와 끓는점(boiling point)으로서 검증하기 위해 정지 상태에서 온도를 변화시켜 가면서 클러스터의 분자거동을 조사하였다. 녹는점에서 클러스터는 구형의



(a) Thin-film of copper (b) Cluster of mercury
Fig. 1 Simulation system

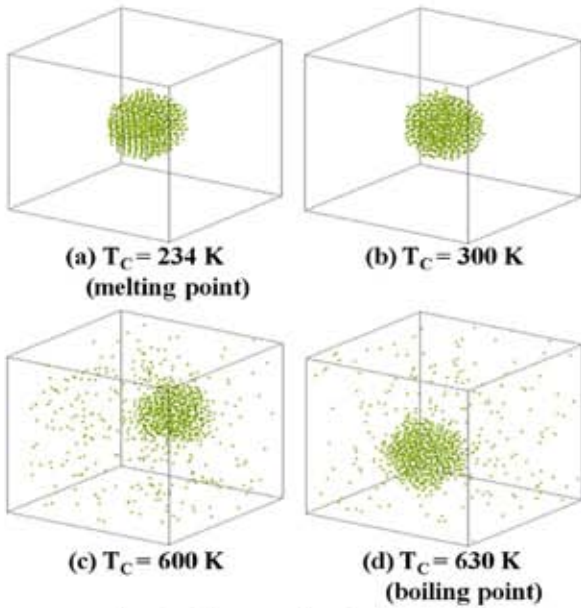


Fig. 2 Cluster using L-J potential

액체형상을 나타냈으며 끓는점으로 갈수록 액체에서 분자들이 떨어져서 공간으로 퍼지는 기체상을 나타냈다. 따라서 생성된 클러스터는 현상계와 잘 일치하는 특성을 나타내고 있는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3은 L-J 포텐셜로 생성된 계의 시간에 따른 온도그래프를 보여주고 있다. 생성된 클러스터와 박막의 계산과정에서의 온도가 시작온도인 300K에 수렴하고 있었다. 따라서 생성된 계는 안정화되어 있는 것으로 사료된다. Table 1은 사용된 분자의 물성치와 계의 시뮬레이션 조건을 나타낸다.

따라서 클러스터를 300K으로 유지한 후 분자간의 인력과 척력의 크기를 조절하는 인자인 α 와 β 를 각각 0.1, 0.5, 1, 1.5로 변화시키면서 클러스터가 박막 위에서 정지상태일 때의 분자사이의 작용과 충돌하는 경우에서의 움직임을 살펴보았다. 또한 클러스터와 박막의 온도를 변화시키면서 그 변화를 조사하였다. Table 2은 α 와 β 의 조건을 나타낸다.

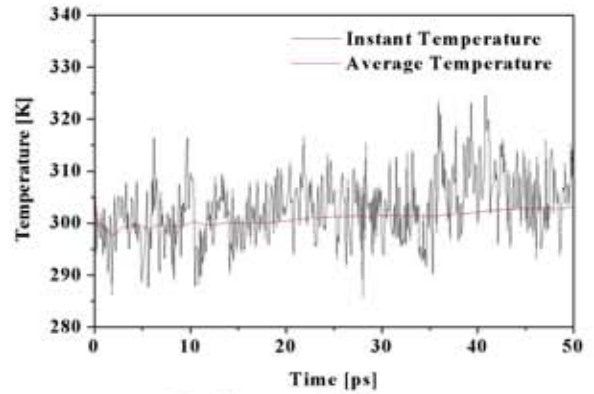
4. 계산결과 및 고찰

4.1 정지 클러스터와 박막사이의 형상특성

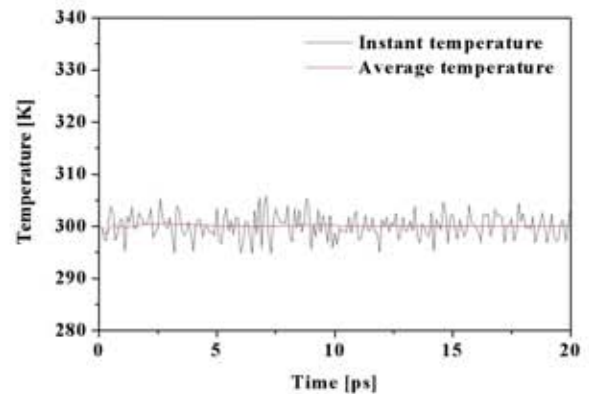
클러스터와 박막간의 충돌에 앞서 이중분자간의 인·척력의 크기를 조절하는 α 와 β 의 영향을 보기 위하여 정지 클러스터를 박막 위에 생성하

여 그 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 인력과 척력의 크기를 나타내는 α 와 β 의 변화에 따른 박막위에서의 정지 클러스터의 형상변화를 나타낸 것이다. β 가 1.0이고 α 가 0.1인 경우, 클러스터가 구의 형태로 나타났고, α 가 증가함에 따라 클러스터가 박막에서 이탈하



(a) Cluster of mercury



(b) Thin-film of copper

Fig. 3 Temperature stability of systems

Table 1 Properties and conditions of material

System	Cluster	Thin-film
Material	Mercury	Copper
Mass (kg)	3.332×10^{-25}	1.056×10^{-25}
Diameter of molecule (σ)	2.969×10^{-10}	2.338×10^{-10}
Depth of potential well (ϵ)	1.67×10^{-21}	6.557×10^{-20}
Time step (fs)	1.0	1.0
Amount (ca)	1000	15000
Calculation time (ps)	50	20
Temp. controlling step (fs)	30.0	30.0
Temperature (K)	300	300

Table 2 Conditions of force factors

α (at $\beta=1.0$)	β (at $\alpha=1.0$)
0.1	0.1
0.5	0.5
1.0	1.0
1.5	1.5

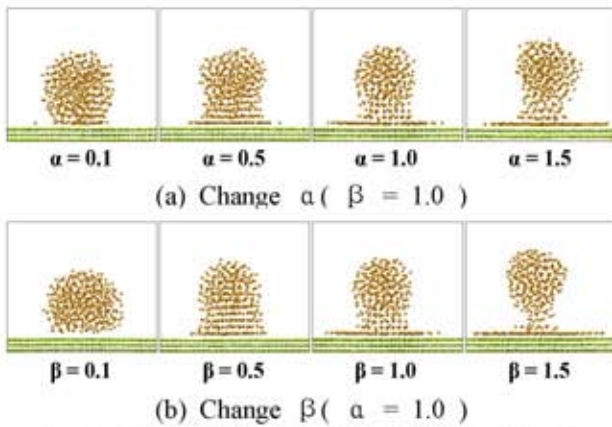


Fig. 4 Cluster shapes on the surface of thin-film with force factor α and β

려는 현상과 구형이 깨지는 현상이 나타났다. α 가 1.0이고 β 가 0.1인 경우, 클러스터가 약간 납작한 구의 형태로 나타났으며, β 가 증가함에 따라 이탈현상이 나타났으나 대체로 구형을 유지하는 것으로 나타났다. 이것으로 볼 때, α 와 β 가 작은 경우에서 거시계의 수은형태를 잘 나타내며 특히 β 를 0.1로 조절했을 때 잘 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 이종분자간의 작용력 조절인자인 α 와 β 중에서 β 의 크기를 적절히 조절하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

4.2 이종분자간의 작용력에 따른 충돌거동

Fig. 5는 충돌 전 클러스터의 온도분포를 나타낸다. 계를 생성한 후 온도 조절을 하지 않고 클러스터를 충돌시킨 결과 클러스터의 충돌속도가 25 m/s일 때 충돌 전에 클러스터의 온도가 상승하는 현상이 나타났다. 따라서 순수 충돌에 따른 영향을 보기 위하여 클러스터의 온도구배를 0으로 하기 위해 온도조절을 통하여 등온분포를 유지하도록 구현하였다. 최초의 클러스터의 배열까지 50ps의 계산을 하였고 이후 충돌에 따른 계산은 200 ps로 총 계산시간은 250ps로 하였다.

Fig. 6은 클러스터의 축 방향 속도가 200m/s 인

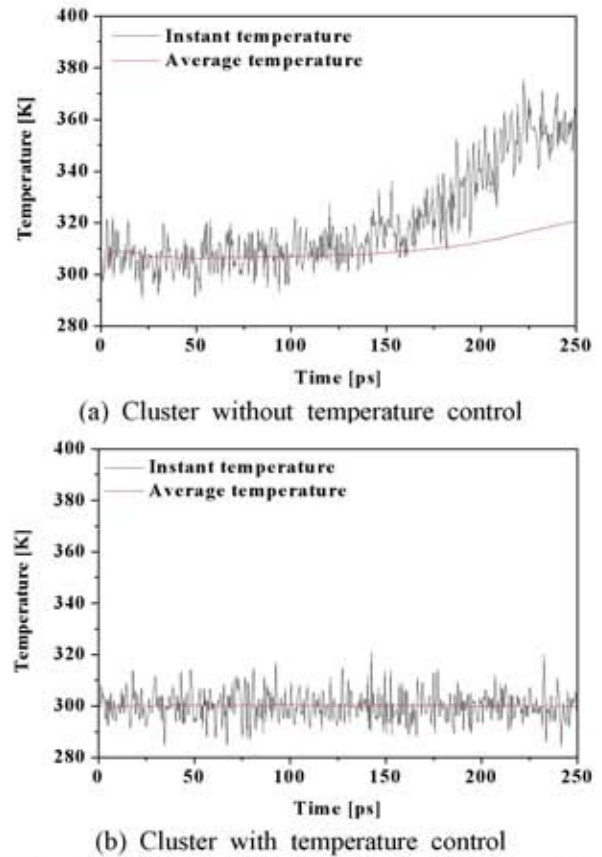


Fig. 5 Cluster temperature with time step at axial velocity 25m/s

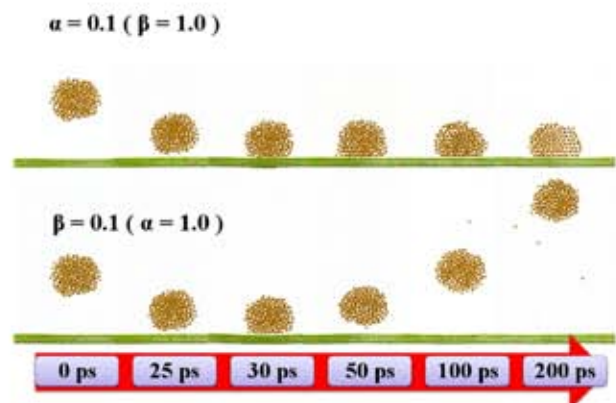


Fig. 6 Comparison of behaviors of collision cluster with force factor α and β

경우에 α 와 β 에 따른 거동특성을 나타낸다. α 만 조절한 경우에는 클러스터가 박막에 충돌 후 흡착되는 현상이 나타났으며 β 를 조절한 경우에는 충돌 후 바운딩이 나타났다. 따라서 거시계의 액체 클러스터의 거동에 미루어 볼 때 앞의 결과와 마찬가지로 충돌거동에서도 이종분자간의 작용력 조절인자인 α 와 β 중에서 β 의 크기 조

절이 이중분자간의 작용력 해석에 중요한자인 것으로 사료된다.

4.3 충돌속도 및 온도변화에 따른 특성

Fig. 7은 클러스터와 박막의 온도가 300K 일 때 충돌속도의 변화에 따른 클러스터의 위치변화를 나타낸다. 충돌속도가 큰 경우 위치의 최저점이 더 크게 나타났다. 이것으로 보아 충돌시의 클러스터의 일시적인 변형이 있는 것으로 사료된다. 전반적으로 충돌속도는 충돌을 앞당기는 영향을 가져오나 전체 클러스터의 위치변화에는 영향을 보이지는 않았다. 하지만 큰 충돌속도에서의 변형으로부터 미루어 볼 때 α , β 의 조절을 통해 클러스터의 분해나 미립화에 큰 영향이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 8은 박막의 온도가 300K 이고 충돌속도가 200m/s 일 때 클러스터의 온도변화에 따른 클러스터의 위치변화를 나타낸다. 클러스터의 온도가 낮을 때는 바운딩에 의한 위치변화가 없었으나 점차 온도가 높아질수록 클러스터의 위치변화가 커졌다. 특히 온도가 700K 일 때는 초기위치 이상으로 바운딩되는 것으로 나타났다. 이것으로 볼 때 클러스터의 온도가 높아질수록 박막간의 반발력에 영향을 가져오며 특히 분자간의 운동이 활발해지는 끓는 점 근처에서는 큰 반발력을 수반하는 것으로 사료된다.

Fig. 9은 클러스터의 온도가 300K 이고 충돌속도가 200m/s 일 때 박막의 온도변화에 따른 클러스터의 위치변화를 나타낸다. 박막의 온도변화에 따른 클러스터의 위치변화는 작게 나타났다. 이것으로 보아 박막의 온도가 반발력에 미치는 영향은 적은 것으로 사료된다. 하지만 박막의 온도가 400K 일 때 다른 실험치보다 낮은 최저점을 가지며 이 상태를 일정하게 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 400K의 온도영역에서 반발력과 흡착력 간에 최적의 평형상태를 유지할 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 L-J 포텐셜을 이용하여 나노크기의 박막과 액체 클러스터를 생성하였고 생성된 계의 분자간 인·척력과 온도 및 충돌속도를 조절하여 그 거동의 변화를 파악하여 다음과 같은 결

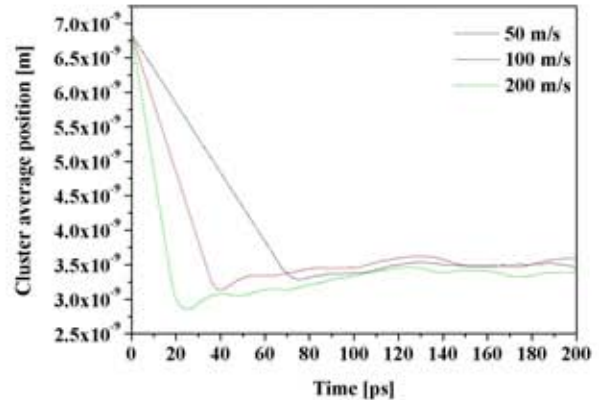


Fig. 7 Cluster position with axial velocity at $T_c=300K$, $T_f=300K$

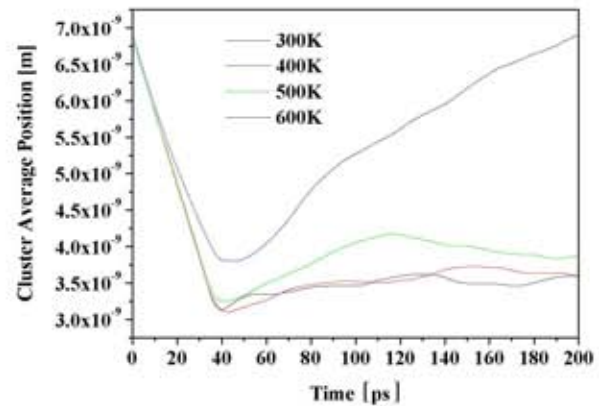


Fig. 8 Cluster position with cluster temperature at $T_f=300K$, $V_c=200m/s$

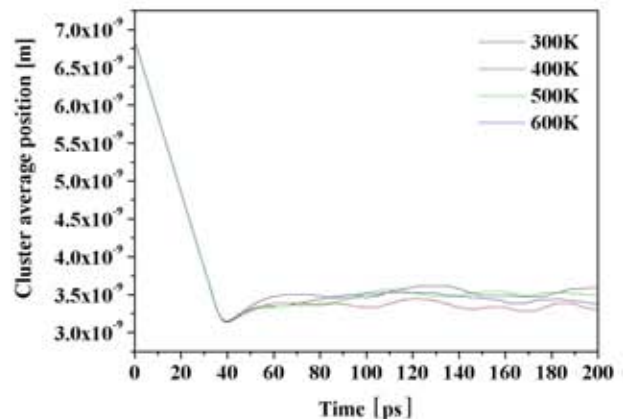


Fig. 9 Cluster position with surface temperature of thin-film at $T_c=300K$, $V_c=200m/s$

과를 얻었다.

(1) 정지 클러스터의 박막표면에서 거동특성은 α 와 β 의 크기에 영향을 받으며 특히 β 의 크기에 따른 영향이 크다. 거시계의 특성과 비교하여

α 와 β 가 각각 0.1일 때 유사한 특성을 보였다.

(2) 클러스터가 박막에 충돌할 때의 α 의 크기가 0.1인 경우는 박막에 흡착되는 특성을 나타내며 β 가 0.1인 경우에는 바운딩되는 특성을 나타내었다. 이 결과들로부터 α 와 β 중에서 β 의 크기가 이중분자간의 작용력에 더욱 영향을 주는 인자다.

(3) 충돌속도는 나노스케일의 클러스터와 박막간의 반발력에 큰 영향을 가지지 않는다.

(4) 나노스케일에서 박막의 온도는 반발력에 큰 영향을 가지지 않는다. 반면에 클러스터의 온도가 높을수록 박막과의 반발력이 커진다.

박막과 클러스터간의 거동특성을 통해 박막위의 적층이나 입자의 제거에 대한 연구로의 확장이 가능하다. 또한 가시화가 어려운 나노스케일에서의 현상을 예측함으로써 실제 실험시의 비용이나 시간상의 비효율을 줄이는데 도움을 줄 것으로 예상된다.

후 기

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (KRF-2005-041-D00136)

참고문헌

- (1) Abate, K., 2000, "Photochemical Etching of metals," *Metal Finishing*, Vol.98, No. 6, pp. 414~417.
- (2) Sundaram, K. B., Sah, R. E., Baumann, H., Balachandran, K. and Todi, R. M., 2003, "Wet Etching Studies of Silicon Nitride Thin Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Microelectronic engineering*, Vol. 70, pp. 109~114.
- (3) Allen, D. M., 1986, "The Principles and Practice of Photochemical Machining and Photoetching," Adam Hilger, Bristol and Boston.
- (4) J. M. Haile, 1997, *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods*, Wiley & Sons, New York.
- (5) M. P. Allen and D. J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, pp.1~139.
- (6) D. Frenkel and B. Smit, 1996, *Understanding Molecular Simulation:From Algorithms to Applications*, Academic Press, New York, pp.1~6.
- (7) G. W. Nam and W. S. Yoon, 2003, "Molecular Dynamics Simulation of Droplet Vaporization", *KSME Fall Annual Meeting*, pp.121~126.
- (8) K. S. Choi and M. H. Cho, 2005, "Prediction of Solid Material Properties Using Fully Flexible Cell Molecular Dynamics Simulation", *KSME Fall Annual Meeting*, pp.1184~1189
- (9) Y. J. Yang, O. Kadosaka, M. Shibahara, M. Ka and S. P. Kim, 2004, "Molecular Dynamics Study on Evaporation Process of Adherent Molecules on Surface by High Temperature Gas", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol.18, No.12, pp.2104~2113.
- (10) H. K. Choi, C. S. Song, H. M. Kim, J. H. Lee and S. H. Choi, 2005, "A Study on the Phenomena at a Liquid-Vapor Interface by the Molecular Dynamics", *Trans. of the KSME (B)*, Vol.29, No.1, pp.159~168.
- (11) S. H. Choi, S. Maruyama, J. H. Lee and K. K. Kim, 2004, "Feasibility Study of a New Model for the Thermal Boundary Resistance at Thin Film Interface", *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol.44, No.2, pp.317~325.
- (12) S. H. Choi and S. Maruyama, 2004, "Variations in the Thermal Conductivity of Insulating Thin Films with Temperature and Pressure", *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol.45, No.4, pp.897~906.