

Thermal wetting 현상이 탄소나노튜브-금속박막 계면의 응착력에 미치는 영향에 관한 분자 시뮬레이션 연구

이상훈¹ · 김현준^{2,3†}

¹경북대학교 대학원 미래과학기술융합학과 석사과정생

²경북대학교 미래과학기술융합학과 부교수

³경북대학교 정밀기계공학과 부교수

A Molecular Simulation on the Adhesion Control of Metal Thin Film-Carbon Nanotube Interface based on Thermal Wetting

Sang-Hoon Lee¹ and Hyun-Joon Kim^{2,3†}

¹M.S. Student, Graduate School, Dept. of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University

²Associate Professor, Dept. of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University

³Associate Professor, Dept. of Precision Mechanical Engineering, Kyungpook National University

(Received January 26, 2023; Revised February 20, 2023; Accepted February 22, 2023)

Abstract – This study presents a molecular simulation of adhesion control between carbon nanotube (CNT) and Ag thin film deposited on silicon substrate. Rough and flat Ag thin film models were prepared to investigate the effect of surface roughness on adhesion force. Heat treatment was applied to the models to modify the adhesion characteristics of the Ag/CNT interface based on thermal wetting. Simulation results showed that the heat treatment altered the Ag thin film morphology by thermal wetting, causing an increase in contact area of Ag/CNT interface and the adhesion force for both the flat and rough models changed. Despite the increase in contact area, the adhesion force of flat Ag/CNT interface decreased after the heat treatment because of plastic deformation of the Ag thin film. The result suggests that internal stress of the CNT induced by the substrate deformation contributes in reduction of adhesion. Contrarily, heat treatment to the rough model increases adhesion force because of the expanded contact area. The contact area is speculated to be more influential to the adhesion force rather than the internal stress of the CNT on the rough Ag thin film, because the CNT on the rough model contains internal stress regardless of the heat treatment. Therefore, as demonstrated by simulation results, the heat treatment can prevent delamination or wear of CNT coating on a rough metallic substrate by thermal wetting phenomena.



© Korean Tribology Society 2023. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – Adhesion(접착), Contact area(접촉 면적), Heat treatment(열처리), Molecular simulation(분자 시뮬레이션), Surface roughness(표면 거칠기)

1. 서 론

지난 수십년간, 탄소나노튜브(CNT)는 우수한 기계, 전
지적 특성을 바탕으로 다양한 분야에 응용하기 위한 연

[†]Corresponding author: Hyun-Joon Kim
Tel: +82-54-530-1273, Fax.: +82-54-530-1278
E-mail: hjoonkim@knu.ac.kr
<https://orcid.org/0000-0002-6817-1004>

구가 지속적으로 이루어져 왔다[1,2]. 화학기상증착법을 이용하여 CNT를 표면에 직접 합성하는 방법뿐만 아니라 물이나 에탄올 등의 액체에 CNT를 분산시킨 현탁액을 활용한 물리적 코팅방법도 널리 활용되고 있는데, 후자의 경우 코팅 기관과의 응착력이 충분치 못한 경우가 많다[3,4]. 코팅과 모재 사이의 응착력이 낮을 경우 코팅이 쉽게 박리되어 충분한 내구성을 확보할 수 없으므로 코팅과 모재 사이에 adhesion layer를 배치하여 응착력 향상을 꾀하는 방법도 흔히 활용된다[5].

이 연구에서는 금속박막이 고온에서 쉽게 thermal wetting/dewetting 현상을 일으키는 점에 착안하여[6], 모재와 CNT 코팅 사이에 adhesion layer로 금속박막을 배치하고 고온 조건을 적용함으로써 응착력을 향상시키는 방법에 대해 분자동역학 시뮬레이션을 활용하여 알아보 고자 하였다.

2. 시뮬레이션 모델 및 방법

금속박막이 증착 될 기관으로 Si 바닥재를, 금속박막의 소재로는 Ag를 선정하였다. Si 바닥재는 결정질로 생성한 뒤, 고온 열처리를 수행하여 하여 비정질 구조를 갖도록 모델링 하였다. Ag 박막의 경우 $11.6 \times 17.1 \times 3.5 \text{ nm}^3$ 크기로 면심입방격자 구조를 갖도록 모델링하였다. 표면 거칠기의 영향을 파악하기 위하여 Ag 박막은 완벽하게 평탄한 모델과 표면 거칠기를 갖는 모델, 두 가지로 나누어 모델링 하였다. 표면 거칠기를 갖는 모델의 경우 평균 거칠기(R_a) 값이 약 0.2 nm가 되도록 하였다[7]. Ag 박막의 상단에는 (13,0) chirality를 갖는 단일 벽 탄소나노튜브(SWCNT, single walled carbon nanotube)를 배치하였으며, y축 방향으로 16.92 nm 길이를 갖도록 모델링하였다. 그 결과 Fig. 1에 나타난 것과 같이 두 종류의 모델이 구성되었다. 편의상 표면 거칠기가 적용되지 않은 모델을 ‘Flat model’, 표면 거칠기가 적용된 모델을 ‘Rough model’로 명명하였다.

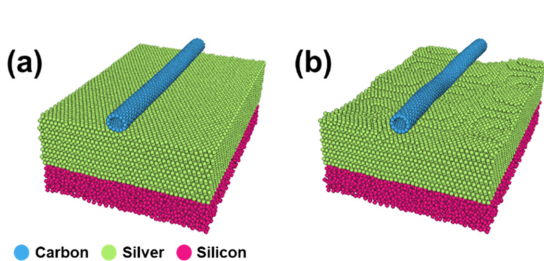


Fig. 1. Images of model denoted as (a) ‘flat model’ and (b) ‘rough model’.

바닥재인 Si원자와 CNT의 구조를 이루는 C원자들의 거동은 Tersoff 포텐셜 함수를 적용하여 모사하였고, Ag 박막의 거동을 모사하기 위해 Morse 포텐셜 함수를 적용했다. Si, Ag 그리고 C원자쌍 간의 상호작용 계산은 Lennard-Jones 포텐셜 함수를 활용하였으며, 포텐셜 변수는 선행 연구에서 제시된 값을 활용하였다[8,9].

열처리 과정에서 나타나는 thermal wetting 현상과 표면 거칠기가 응착력에 미치는 영향을 알아보기 위해, ‘Flat model’과 ‘Rough model’을 1300 K의 온도로 열처리를 한 경우와 열처리를 적용하지 않은 경우에 대해 시뮬레이션을 수행하였다. 열처리를 하는 경우, 시뮬레이션 순서는 안정화, 열처리, 냉각, 안정화, 당김(pull-off) 순서로 진행하였고, 열처리를 적용하지 않은 시뮬레이션 순서는 안정화, 당김 순서로 진행되었다. 초기의 안정화 단계는 최소 30 ps동안 진행했으며, 열처리는 1300 K에서 최소 50 ps동안 진행하였다. 냉각 단계에서는 50 ps 동안 온도를 1300 K에서 300 K 낮추는 과정이 진행되었으며, 당김 과정에서는 CNT와 가상의 질량점(virtual mass)을 가상 스프링(virtual spring)으로 연결한 뒤[10], 가상의 질량점을 z축 방향으로 0.01 nm/ps의 속도로 이동시켜 CNT를 Ag 박막으로부터 분리되도록 하였다. 이 과정에서 가상의 질량점에 가해지는 수직방향의 힘을 기록하여 CNT와 Ag 박막 사이의 응착력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리가 적용될 경우, ‘Flat model’과 ‘Rough model’ 모두 Ag 박막의 표면형상이 달라진다는 사실을 확인할 수 있었다. Fig. 2(a) 및 2(b)에서 확인할 수 있듯, 열처리를 거치고 난 뒤 ‘Flat model’의 경우, 전위의 이동으로 인한 소성변형이 나타났으며 ‘Rough model’의 경우 CNT와 Ag 박막 사이의 젖음 현상으로 인하여 CNT 주변을 Ag 원자가 둘러싸는 거동을 확인할 수 있었다. 이

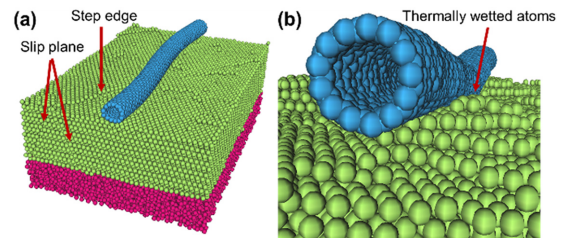


Fig. 2. Simulation image of the flat and rough models where its surface shows plastic deformation and dislocation generation after annealing.

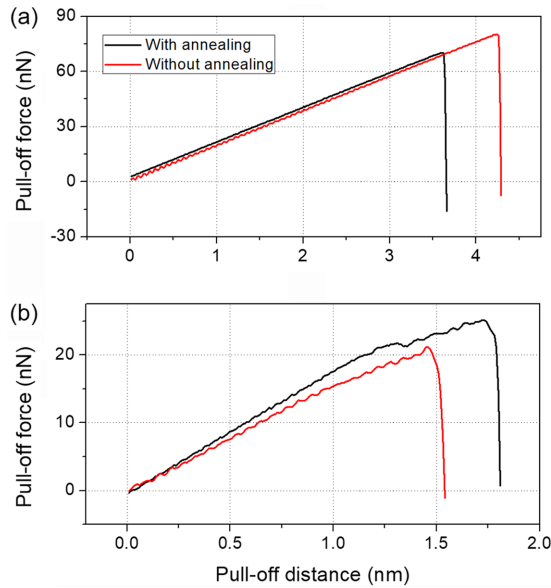


Fig. 3. Pull-off force of the (a) 'Flat model' and (b) 'Rough model' during pull-off simulation with and without annealing process.

러한 현상은 개별 원자가 온도가 올라감에 따라 더 큰 열요동(thermal fluctuation)을 겪기 때문이며 이 과정에서 결정구조가 갖는 포텐셜 에너지 장벽을 쉽게 넘어설 수 있기 때문에 판단된다.

이러한 표면 형상의 변화가 응착력에 미치는 영향을 알아보기 위해 두 모델에 대해 당김 시뮬레이션을 수행한 결과, CNT가 Ag 박막으로부터 분리되는 과정에서 힘-거리 곡선(F-D curve)을 Fig. 3과 같이 획득할 수 있었다. 'Flat model'의 경우 Fig. 3(a)에 나타난 것과 같이 열처리를 수행한 경우와 그렇지 않은 경우 모두 약 3.6 nm의 당김 거리까지는 거의 동일한 증가율로 선형 증가하는 당김힘이 측정되었다. 그러나, 열처리를 수행한 경우에는 약 3.6 nm의 당김 거리에서 당김힘이 급격하게 감소한 것에 비하여 열처리를 수행하지 않은 경우에는 약 4.2 nm의 당김 거리에서 당김힘이 감소하였다. 그 결과 열처리를 수행한 경우의 응착력은 약 70 nN, 열처리가 되지 않은 경우의 응착력은 약 80 nN로 측정되었다. 반면, 'Rough model'의 경우 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯 열처리를 수행한 경우와 수행하지 않은 경우의 F-D curve 증가율이 서로 다르게 나타났으며, 열처리를 수행한 경우의 응착력이 더 높게 나타났다. 열처리 모델의 응착력은 약 25 nN, 일반 모델의 응착력은 약 20 nN으로 'Flat model'의 경우에 비하여 현저하게 작은 값을 가

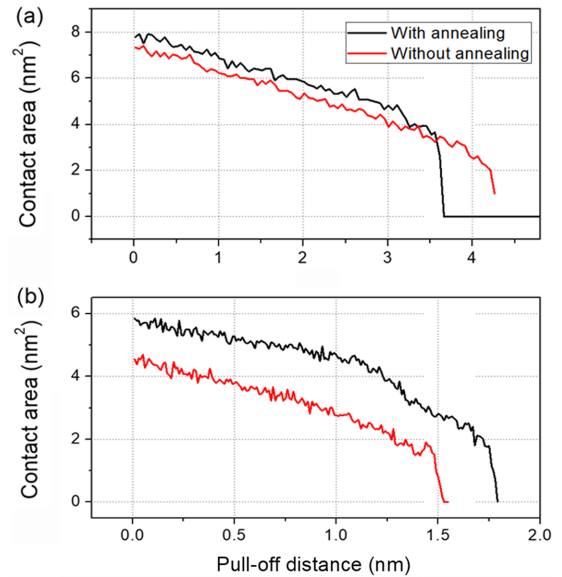


Fig. 4. Contact area of the (a) 'Flat model' and (b) 'Rough model' during pull-off simulation with and without annealing process.

진다는 사실을 확인하였다.

두 모델의 응착력 경향의 차이를 이해하기 위하여 당김 시뮬레이션 과정에서 CNT와 Ag 박막 사이의 접촉 면적을 계산하였다. 원자 수준에서 접촉면적을 정의하는 것은 매우 모호하므로, 개별 원자단위에서 접촉여부를 추정하고 이를 토대로 면적으로 환산하는 방법을 채택하였다[11, 12]. 접촉면적은 아래의 수식을 활용하여 계산하였다. 아래 수식에서 A_{total} 은 접촉면적의 총합, N_c 는 접촉상태로 판정된 원자 개수, r_c 는 원자간 평행거리의 절반값을 의미한다.

$$A_{total} = N_c \cdot \pi r_c^2$$

접촉면적 계산 결과는 Fig. 4와 같이 나타났다. 'Flat model' 조건의 시뮬레이션 결과(Fig. 4(a))를 살펴보면, 열처리를 진행할 경우 접촉 면적이 8%만큼 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 Ag 박막과 CNT 사이에 thermal wetting이 일어난 것이 원인이라고 판단된다. 반면, 'Rough model'의 경우에는 Fig. 4(b)에서 확인할 수 있듯, 열처리를 한 경우 그렇지 않은 경우에 비해 28%의 접촉면적 향상효과가 나타나 열처리에 의한 영향이 훨씬 크게 나타났음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 표면 거칠기의 존재로 인하여 Ag 박막의 표면에 dangling

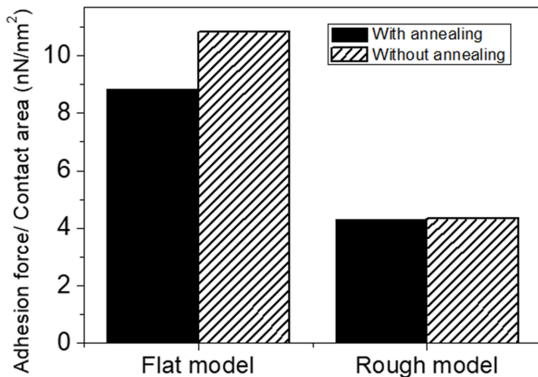


Fig. 5. Adhesion force per contact area of the (a) 'Flat model' and (b) 'Rough model' with and without annealing process.

bond의 개수가 'Flat model'보다 많아 열처리 과정에서 Ag 원자가 보다 쉽게 유동함으로써 thermal wetting이 보다 활발하게 일어난 결과라고 추정된다.

'Flat model'의 경우 열처리를 수행할 경우 접촉면적이 소폭 증가하였음에도 불구하고 Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯 응착력이 감소한 것은 Ag 박막의 소성변형이 원인으로 작용한 것으로 추정된다. 바닥재인 비정질 Si의 불균일한 표면 형상으로 인해 나타나는 계면의 높은 포텐셜 에너지가 열처리 과정에서 Ag 박막의 소성 변형을 통해 감소한다. 그 결과, 'Flat model'의 표면에 단차가 나타나고, 단차 위에 놓인 CNT는 접촉의 불연속점이 나타나는 것은 물론, 물리적 단차에 의한 변형이 발생하므로 잔류응력을 필연적으로 갖게 된다. 이러한 잔류응력은 CNT를 떼어내고자 할 때 불안정성을 제공하는 원인으로 작용하여 응착력이 감소한 것으로 판단된다 [13]. 'Rough model'의 경우, CNT는 열처리 유무와 무관하게 Ag 박막의 표면 거칠기에 의하여 초기변형을 가지고 있으며, 앞서 언급하였듯 CNT의 변형에 의한 잔류응력과 불연속 접촉에 의하여 응착력의 크기가 'Flat model'에 비하여 작게 나타난 것으로 추정된다.

Fig. 5는 두 모델의 열처리 유무에 따라 최대 응착력을 최대 접촉면적으로 나눈 값, 다시 말해서 단위 면적당 응착력의 크기를 나타낸다. 열처리를 수행하지 않은 'Flat model'의 면적당 응착력의 크기가 약 10.8 nN/nm²로 가장 크게 나타났고, 열처리를 거친 경우에는 면적당 응착력이 약 8.8 nN/nm²로 감소하였다. 반면, 'Rough model'의 경우 열처리 유무와 무관하게 면적당 응착력이 약 4.2 nN/nm²로 거의 동일하게 측정되었다. 이러한 결과는 불균일한 표면 형상이 CNT의 응착력을 크게 저

감시키는 주된 원인으로 작용함을 시사하며, CNT의 변형을 최소화할 경우 응착력을 크게 향상시킬 수 있음의 의미를 의미한다.

4. 결 론

이 연구에서는 표면 거칠기와 열처리 공정이 Ag 박막과 CNT사이의 응착력에 미치는 영향을 분자동역학 시뮬레이션을 통해 규명하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 표면 거칠기의 존재는 CNT의 변형을 야기하여 CNT와 Ag 박막 사이의 응착력을 저감시키는 주요 인자로 작용함을 확인하였다. 표면이 완벽히 평탄한 경우와 표면 거칠기가 0.2 nm로 모델링된 경우의 응착력은 각각 약 10 nN/nm², 4 nN/nm²로 나타났다.
2. 열처리를 적용할 경우 원자의 열요동에 의하여 Ag 박막에는 소성변형에 의한 단차가 나타나거나, CNT와의 상호작용에 의하여 thermal wetting 현상이 발생하였다.
3. Thermal wetting에 의해 Ag 박막과 CNT 사이의 접촉면적이 증가할 수 있음을 확인하였다.
4. 열처리에 의해 'Flat model'에 표면단차가 발생하는 경우, CNT에 잔류응력이 발생하여 접촉면적이 증가하더라도 응착력이 감소하는 현상이 발견되었다. 반면, 'Rough model'은 접촉면적 증가에 비례하여 응착력이 향상됨을 확인하였다.

일정 수준의 표면 거칠기를 갖는 실제 재료에 CNT를 코팅할 경우 열처리 공정을 적용하여 thermal wetting현상을 일으킴으로써 응착력이 향상될 수 있음을 확인하였으며, 이 연구에서 도출된 결과는 실제 금속 모체에 CNT를 코팅할 경우 응착력을 향상시키기 위한 방안으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgements

이 논문은 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2021R111A3060608)

References

- [1] Eshkalak, S. K., Chinnappan, A., Jayathilaka, W., Khatibzadeh, M., Kowsari, E., Ramakrishna, S., "A

- review on inkjet printing of CNT composites for smart applications”, *Applied Materials Today*, Vol.9, pp.372-386, 2017.
- [2] Zang, X., Zhou, Q., Chang, J., Liu, Y., Lin, L., “Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications”, *Microelectronic Engineering*, Vol.132, pp.192-206, 2015.
- [3] Ghaemi, F., Amiri, A., Yunus, R., “Methods for coating solid-phase microextraction fibers with carbon nanotubes”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol.59, pp.133-143, 2014.
- [4] Kim, D.-E., Kim, C.-L., Kim, H.-J., “A novel approach to wear reduction of micro-components by synthesis of carbon nanotube-silver composite coating”, *CIRP annals*, Vol.60, pp.599-602, 2011.
- [5] Siegfried, T., Ekinici, Y., Martin, O. J., Sigg, H., “Engineering metal adhesion layers that do not deteriorate plasmon resonances”, *ACS nano*, Vol.7, pp.2751-2757, 2013.
- [6] Kim, H.-J., Kim, D.-E., “Frictional behavior of Ag nanodot-pattern fabricated by thermal dewetting”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.215, pp.234-240, 2013.
- [7] Teichert, C., MacKay, J., Savage, D., Lagally, M., Brohl, M., Wagner, P., “Comparison of surface roughness of polished silicon wafers measured by light scattering topography, soft-x-ray scattering, and atomic-force microscopy”, *Applied physics letters*, Vol.66, pp.2346-2348, 1995.
- [8] Tersoff, J., “Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems”, *Physical review B*, Vol.39, pp.5566, 1989.
- [9] Girifalco, L. A., Weizer, V. G., “Application of the Morse potential function to cubic metals”, *Physical Review*, Vol.114, pp.687, 1959.
- [10] Kang, W.-B., Kim, H.-J., “Study on Influence of Spring Constant on Frictional Behavior at the Nanoscale through Molecular Dynamics Simulation”, *Tribology and Lubricants*, Vol.37, Vol.2, pp.77-80, 2021, <https://doi.org/10.9725/kts.2021.37.2.77>
- [11] Kim, H.-J., “Determination of Contact Area of Cylindrical Nanowire using MD Simulation”, *Tribology and Lubricants*, Vol.32, No.1, pp.9-17, 2016, <https://doi.org/10.9725/kstle.2016.32.1.9>
- [12] Kim, H.-J., Chung, K.-H., “Atomistic investigation of the effect of contact condition on frictional properties of nanowire”, *Applied Surface Science*, Vol.534, pp.147629, 2020.
- [13] Jaritz, M., Hopmann, C., Behm, H., Kirchheim, D., Wilski, S., Grochla, D., Banko, L., Ludwig, A., Böke, M., Winter, J., “Influence of residual stress on the adhesion and surface morphology of PECVD-coated polypropylene”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.50, pp.445301, 2017.