

# 분무증착에서 균일 박막형성을 위한 전산모사

정흥철<sup>†</sup>·고선미<sup>\*</sup>·최경민<sup>\*\*</sup>·김덕줄<sup>\*\*</sup>

## Numerical Simulation for Generation of Homogeneous Thin-Film in Spray Deposition

HeungCheol Jeong, SunMi Go, GyungMin Choi and DuckJool Kim

**Key Words:** Lennard-Johnson Potential(레나드-존스 포텐셜), Molecular Dynamics(분자동역학), Porosity(공극률), Thin-Film(박막)

### Abstract

The purpose of this study is to calculate the behavior of molecules for the generation of homogeneous thin-films in the process of spray deposition. The calculation system was composed of a surface molecular region and droplet molecular region. The thin-film was generated when droplet molecules fell to surface molecules. Lennard-Jones potential had been used as intermolecular potential, and only attraction and repulsion had been used for the behavior of the droplet on the solid surface. As results, the behavior of the droplet was so much influenced by the surface temperature in the spray deposition process. High temperature of surface has higher porosity and larger spread area. It was found that simulation results generally agreed well with previous the experimental results. This simulation result will be the foundation for the deposition processes of industry.

### 기호설명

F : 분자간력 (N)  
fs : 펨토초 (pemt 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)  
 $\epsilon$  : L-J 포텐셜 우물의 깊이 (J)

$\sigma$  : L-J 포텐셜 분자의 직경 (m or Å)  
 $\phi$  : 포텐셜 에너지 (J)

### 1. 서론

수  $\mu\text{m}$ 에서 수  $\text{nm}$ 의 두께를 가지는 박막은 재료와 형상에 따라 응용할 수 있는 분야가 다양하며 제조기법 역시 여러 종류가 있다. 이 중에 미립화 기법을 이용하여 미세한 액적들을 생성시킨 후, 생성된 액적들을 고온의 기판에 증착하여 박막을 제조하는 방법은 다른 박막 제조기술들에 비해 빠른 증착속도, 박막의 형상 및 조성을 조절하는 데 있어서의 용이함, 원료물질 선택의 다양성 및 넓은 도포 면적과 같은 장점들을 가지고 있어 최근까지도 관련 연구들이 활발하게 진행되어 오고 있다.<sup>(1-5)</sup>

요구되는 박막의 성능은 응용분야에 따라 달라

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

<sup>\*</sup> 부산대학교 기계공학과 대학원

<sup>\*\*</sup> 부산대학교 기계공학부, 기계기술연구소

지는데, 원료물질(전구체, precursor)의 특성 및 박막의 형상이 박막의 성능을 결정하는 주요인자가 된다. 이 인자 중 전구체의 특성은 쉽게 조절 가능한 요소가 아니므로 대부분의 경우, 박막의 형상을 조절하는 인자들을 찾아내고, 이를 변화시킴으로서 원하는 박막 성능을 얻으려는 연구가 수행되고 있다. Chen 등<sup>(1,2)</sup>과 Huang 등<sup>(3)</sup>은 증착 온도가 박막의 공극률에 미치는 영향을 연구하였다. Lu 등<sup>(4)</sup>은 낮은 기판온도에서 조밀한 구조의 박막이 형성되는 원인이 퍼짐률과 공극으로의 침투 가능성으로 설명하였다. Kim 등<sup>(5)</sup>은 증착 온도와 박막의 표면특성 간의 상관관계에 관한 연구를 수행하였다.

나노크기의 박막과 액체 클러스터사이에서 일어나는 증착현상은 가시화는 고사하고 현상의 측정 자체가 곤란한 경우도 있다. 이와 같이 관찰 대상의 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 수단으로 받아들여지고 있으며 물리학, 계산화학, 분자생물학, 정밀가공 등의 다양한 분야에서 전세계적으로 응용되고 있다.<sup>(6-12)</sup>

국내의 경우에도 지난 10년 전부터 MD에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. Nam<sup>(7)</sup> 등에 의한 액적기화현상, Yang<sup>(8)</sup> 등에 의한 흡착물질의 표면 증발현상, 그리고 Choi<sup>(9-11)</sup> 등에 의한 기액계면 현상, 기체분자 속도분포 및 박막의 물성에 관한 연구들이 수행되었고 활발히 연구 중이지만 균일 미세 박막형성을 위한 나노크기의 박막과 액체 클러스터(cluster) 적층특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 나노스케일의 박막과 액체 클러스터를 생성한 후 각각의 온도를 조절하여 박막에서의 액체 클러스터 적층특성을 MD기법을 통하여 파악하였다. 얻어진 결과는 분무기술을 이용한 박막 증착공정의 최적화를 위한 기초자료로서 활용하고자 한다.

## 2. 분자동역학법

본 연구에서는 분자동역학해석을 통해 박막에서의 액체 클러스터의 증착거동을 파악하기 위해

서 식(1)과 같은 경험식인 레나드-존스(Lennard-Jones, L-J)의 12-6 포텐셜을 이용하였다. 아르곤과 같은 불활성 물질의 경우 분자들 간의 상호작용은 L-J 포텐셜에 의해 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다.<sup>(6,13)</sup>

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

여기서  $r$ 은 분자간의 거리,  $\sigma$ 는 분자의 직경,  $\epsilon$ 은 포텐셜 에너지가 최소일 때의 값으로 포텐셜우물의 깊이(Depth of Potential Well)를 의미한다. 식(2)의 분자간의 힘은 포텐셜을  $r$ 에 대해 미분함으로써 얻어지므로 분자간력(Intermolecular Force)은 최종적으로 식(3)와 같이 표현된다.

$$F = - \frac{d}{dr} \phi(r) \quad (2)$$

$$F(r) = 24\epsilon \left\{ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{1}{r} \quad (3)$$

Fig. 1은 두 분자 간의 거리에 따라 작용하는 포텐셜과 힘의 변화를 나타낸다. 포텐셜에너지는 분자간 거리  $r = 1.12\sigma$ 에서, 분자간 상호작용력은  $r = 1.14\sigma$ 에서 최소가 된다. 이후 약  $r = 2.5\sigma$  이상이 되면  $\psi = 0$ 이 되어 이 범위 내에 존재하는 주변 분자들간의 상호 작용력만을 고려해도 충분하나 본 연구에서는 이전 연구자들의 경험으로부터  $r = 3.5\sigma$ 로 하였다.<sup>(11)</sup>

계산계의 온도제어는 분자의 속도를 인위적으

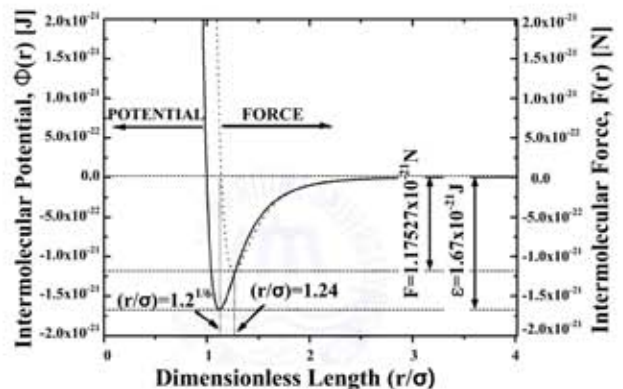


Fig. 1 Lennard-Jones potential and intermolecular force between two molecules of argon

로 조절하는 식(4) 및 (5)의 속도스케일(velocity scaling)법을 이용하였다,

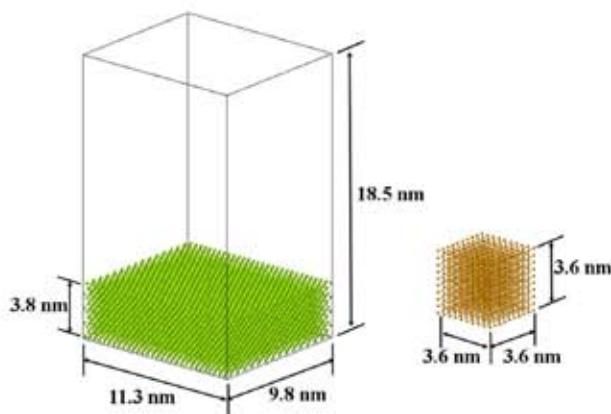
$$T_i = v_i^2 \times \frac{m}{3k_B} \quad (4)$$

$$v_i|_{\neq w} = v_i \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}} \quad (5)$$

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. 2는 L-J 포텐셜로 생성된 아르곤 클러스터와 박막의 분자배치구조를 나타낸다. 계산에 사용하는 분자의 수는 계산시간을 고려하여 20000 개 내로 정하였다. 아르곤을 고체상과 액체상으로 생성시키기 위해 고체상의 온도조건은 30, 50, 70 K로 하였고 액체상의 온도조건은 84, 110 K 인 저온에서 시뮬레이션을 수행하였다. 액상의 클러스터와 고상의 박막을 생성 후 안정화되는 시간은 각각 30ps 와 10ps 가 소요되었다. Table 1은 계산에 사용된 아르곤의 물성치를 나타낸다.



(a) Thin-film of argon (b) cluster of argon

Fig. 2 Simulation system

고상 박막과 액상 클러스터는 각각의 상태에서 안정화를 위하여 30 ps 까지 강제 온도조절을 하였다. 이 후, 클러스터는 온도조절을 하지 않았으며 고상의 박막 상층부에서는 클러스터의 낙하와 적층 시에 상호간의 온도에 따른 영향을 보기 위하여 온도조절을 하지 않았다. 액상 클러스터의 적층 시에 열전달에 의해 열에너지를 받기 위하여 밑에서부터 7층까지의 하층부는 온도조절을 통하여 고형화를 위한 저온열원으로 두었다. 총 적층시간은 액상의 클러스터가 완전히 고형화되어 층상구조를 형성할 때까지로 두었다. 클러스터의 고형화 판단은 고형화된 클러스터를 층 단위로 잘라서 고체 층의 분자 배열과 비교하였고 시간경과에 따른 클러스터의 포텐셜 에너지를 고상의 박막이 가지는 포텐셜과 비교하여 판단하였다. Table 2는 시뮬레이션에 사용된 조건을 나타낸다.

Fig. 3은 액상 클러스터와 고상 박막의 포텐셜 에너지의 변화를 나타내고 있다. 고상의 박막은 시간과 상관없이 일정 포텐셜 에너지 값을 유지하였다. 액상의 클러스터는 초기 포텐셜 에너지 값에서 시간이 지남에 따라 고상의 박막이 가지는 포텐셜 에너지 값으로 수렴하였다. 따라서 액상의 클러스터가 고형화한 것으로 판별된다.

### 4. 계산결과 및 고찰

#### 4.1 축 방향 속도에 따른 적층특성

Fig. 4(a)와 (b)는 박막과 클러스터의 온도가

Table 1 Properties of argon

Mass of argon (kg)	$6.634 \times 10^{-26}$
Diameter of molecule, $\sigma$ (m)	$3.405 \times 10^{-10}$
Depth of potential well, $\epsilon$ (J)	$1.67 \times 10^{-21}$

Table 2 Simulation conditions

Condition	Cluster	Thin-Film
Time step (fs)	1.0	1.0
Amount (ea)	1000	10800
Temp. controlling step (fs)	30	30
Axial velocity (m/s)	100, 200	0
Temperature (K)	84, 110	30, 50, 70

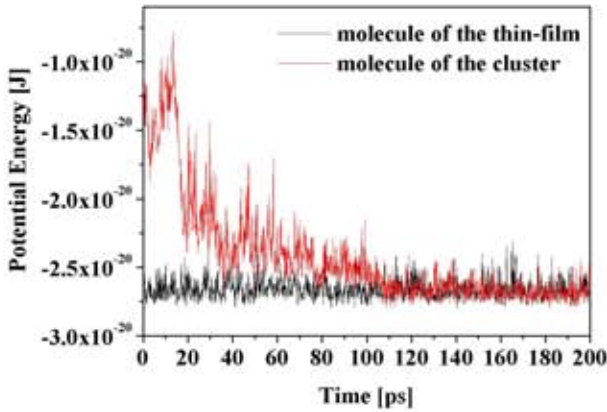
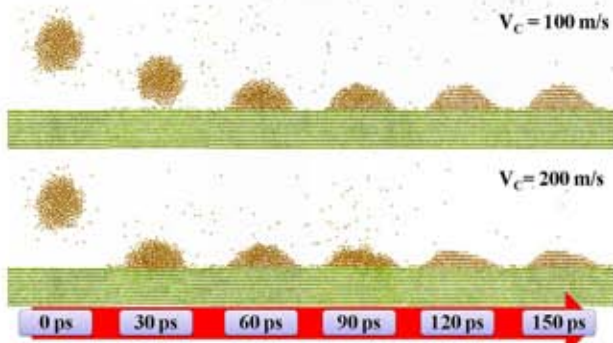
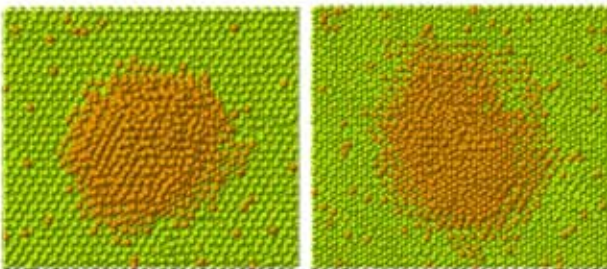


Fig. 3 Comparison of potential energy of molecules

300K 인 경우에 축 방향 속도에 따른 액체 클러스터의 적층과정을 나타내며 Fig. 4(c)는 액체 클러스터가 적층 후, 고형화한 형상을 나타낸다. 박막과 클러스터는 동질의 아르곤으로 생성되었으므로 충돌에 의한 바운딩 현상은 일어나지 않았다. 축 방향 속도가 200m/s 인 경우 고형화된 클러스터의 높이는 5층으로 형성되었으며 100m/s 일 때는 7층으로 형성되었다. 적층 분포는 속도가 큰 경우가 더 넓게 분포하였으나 공극으로 추측되는 영역이 존재하였다. 반대로 속도가 낮은 경우에는 분포정도는 조금 작았으나 공극영역이



(a) Procedure of cluster stacking with axial velocity



(b) Result ( $V_c=100\text{m/s}$ ) (c) Result ( $V_c=200\text{m/s}$ )

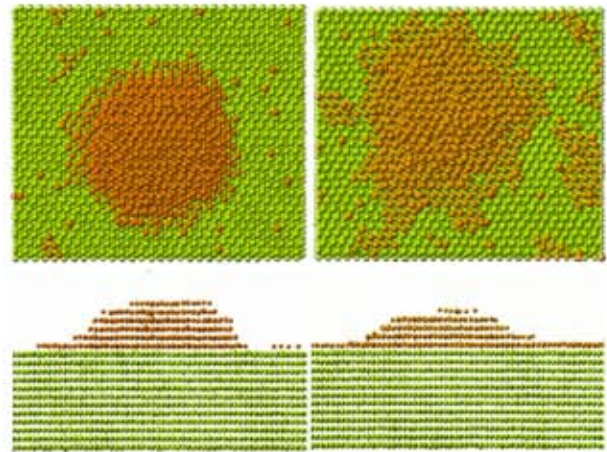
Fig. 4 simulation results with axial velocity at  $T_c=300\text{K}$  and  $T_f=300\text{K}$

없었다. 따라서 축 방향 속도의 조절을 통해 박막 두께의 성장을 조절할 수 있으며 공극영역을 제거하여 균일한 박막을 생성할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4.2 클러스터의 온도에 따른 적층특성

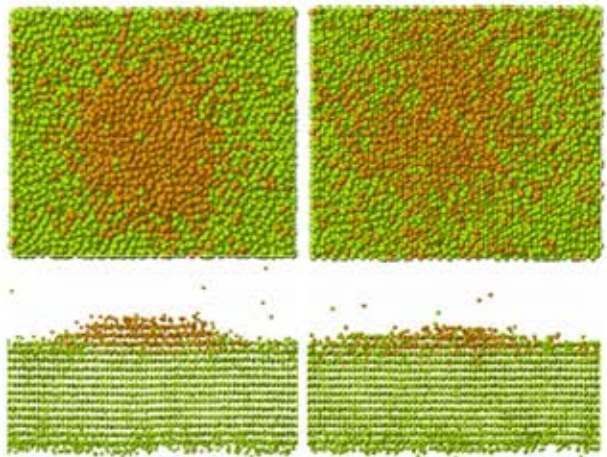
Fig. 5는 박막의 온도가 30K 일 때 액체 클러스터의 온도에 따른 적층 형상과 분포를 나타내고 있다. 클러스터의 온도가 83K 인 경우에는 분자들이 중심부에 집중되고 조밀한 분포를 가졌으며 적층된 높이가 상대적으로 높았다. 클러스터의 온도가 110K 인 경우에는 분자들이 중심부에 주변으로 상대적으로 넓게 분포하였으며 공극으로 추측되는 영역이 일정부분 발생하였다.

Fig. 6은 박막의 온도가 70K 일 때 액체 클러스터



(a) Result ( $T_c=83\text{K}$ ) (b) Result ( $T_c=110\text{K}$ )

Fig. 5 simulation results with cluster temperature at  $T_f=30\text{K}$



(a) Result ( $T_c=83\text{K}$ ) (b) Result ( $T_c=110\text{K}$ )

Fig. 6 simulation results with cluster temperature at  $T_f=70\text{K}$

스터의 온도에 따른 적층 형상과 분포를 나타내고 있다. 클러스터의 온도가 83K 인 경우가 110 K일 때보다 박막의 두께가 상대적으로 컸으며 분자들의 분포도 중심영역에 많은 수가 존재하였다. 전체적으로 분자들의 분포는 두 경우 모두 균일하게 분포하였다. 공극영역은 83K 인 경우가 상대적으로 적게 발생하였고 110K 인 경우 상당한 수의 공극이 발생하는 것으로 나타났다. 따라서 균일한 박막을 형성하기 위해서는 액체 클러스터의 온도를 높이는 것이 좋으나 공극률도 같이 높아지므로 적절한 액체 클러스터의 온도 조절이 필요할 것으로 사료된다.

#### 4.3 박막의 온도에 따른 적층특성

액체 클러스터의 온도를 일정하게 두고 박막의 온도에 따른 영향을 알아보기 위해 세 가지 경우의 박막온도에 대한 시뮬레이션을 수행하였다. 적층내부의 공극확인을 위하여 적층부의 최저층과 최상층을 가시화하였다.

Fig. 7은 액체 클러스터의 온도가 84K 일 때 박막의 온도에 따른 적층형상을 나타내고 있다. 박막의 온도가 높을수록 적층되는 높이는 낮아졌다. 이것은 박막과 액체 클러스터간의 적은 온도 차이로 인해 고형화가 되기 위한 에너지의 전달율이 낮기 때문으로 사료된다. 박막의 온도가 30, 50 K 일 때 분포정도는 비슷하였으나 70K 인 경우는 넓은 분포면적과 균일성을 가졌다. 하지만

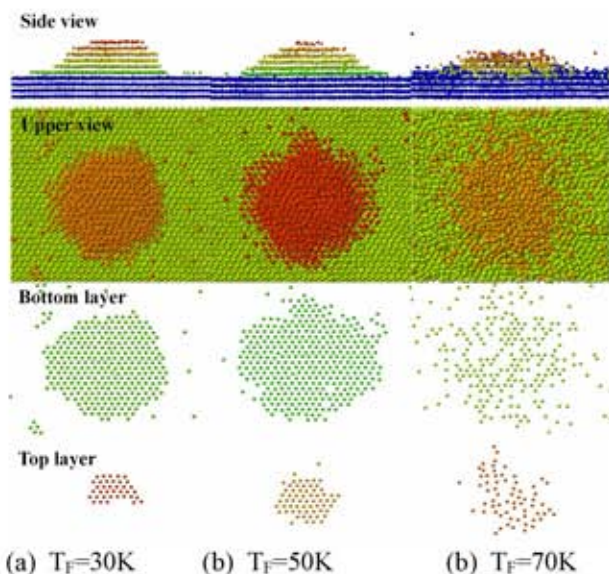


Fig. 7 Simulation results of total and layers with thin-film temperature at  $T_c=84K$

최저층을 분석한 결과 박막의 온도가 높은 70K 일 때는 상당한 공극영역이 발생하였다. 따라서 박막의 온도가 높은 경우 퍼짐률은 증가하나 박막의 구조가 조밀한(dense) 박막 구조에서 다공성(porous)박막 구조로 형상이 변화하는 것으로 사료된다. 요약하면 낮은 박막의 온도에서는 조밀한 박막 구조를 얻을 수 있으며 높은 박막의 온도에서는 다공성 박막 구조를 생성할 수 있다. 따라서 박막의 온도는 액체 클러스터의 박막으로의 이동단계 및 적층 및 박막의 형성 단계에 영향을 주어 박막의 공극률을 조절하는 인자로서 작용함을 알 수 있다. 이것은 기존의 실험적인 연구결과<sup>(1-5)</sup>와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

## 5. 결론

본 연구에서는 L-J 포텐셜을 이용하여 나노크기의 박막과 액체 클러스터를 생성한 뒤에 증착인자 온도 및 축 방향 속도를 조절하여 적층형상을 비교하였고 내부 구조 분석을 하여 박막특성을 결정지어 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 액체 클러스터의 축 방향 속도가 증가할수록 전체 분포 면적은 넓어졌으나 공극의 발생가능성이 증가하였다. 따라서 축 방향 속도 조절을 통해 박막 두께 및 공극률을 조절할 수 있다.
- (2) 박막의 온도가 30K 일 때 액체 클러스터의 온도가 낮은 경우 조밀한 구조의 박막이 생성되고 온도가 높은 경우 상대적으로 균일한 두께를 가지는 박막을 생성할 수 있다.
- (3) 박막의 온도가 70K 일 때 액체 클러스터의 온도에 상관없이 분자들이 넓게 분포하였으나 공극이 많이 발생하였다. 하지만 전체적으로 액체 클러스터의 온도에 따른 영향은 적었다.
- (4) 액체 클러스터의 온도가 84K이고 박막의 온도가 30, 50K 일 때는 조밀한 구조의 박막이 생성되었으나 박막의 온도가 70K 일 때는 다공성 구조의 박막이 생성되었다.

박막과 액체 클러스터간의 적층특성을 통해 박막의 구조조절과 두께의 증가율에 대한 연구로의 확장이 가능하다. 따라서 박막의 형상과 구조를 보다 정밀하게 제어하기 위한 최적조건의 설정을 실제 실험시의 비용이나 시간의 절감을 하면서

예측할 수 있을 것으로 생각된다..

## 후 기

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

## 참고문헌

- (1) C. H. Chen, M. H. J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester and J. Schoonman, 1999, "Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films", *Journal of Aerosol Science*, Vol.30, pp.959~967.
- (2) C. H. Chen, E. M. Kelder, and J. Schoonman, 1999, "Electrostatic sol-spray deposition(ESSD) and characterisation of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films", *Thin Solid Films*, Vol.342, pp.35~41.
- (3) H. Huang, X. Yao, X. Q. 췌, M. Q. Wang and L. Y. Zhang, 2004, "Morphology control of ferroelectric lead titanate thin films prepared by electrostatic spray deposition", *Thin Solid Films*, Vol.458, pp.71~76
- (4) J. Lu, J. Chu, W. Huang and Z. Ping, 2003, "Microstructure and electrical properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thick film prepared by electrostatic spray deposition", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.108, pp.2~6.
- (5) S. G. Kim, K. H. Choi, J. H. Eun, H. J. Kim and C. S. Hwang, 2000, "Effects of additives on properties of MgO thin films by electrostatic spray deposition", *Thin Solid Films*, Vol.377-378, pp.959~967.
- (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) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) S. H. Choi, S. Maruyama, K.K. Kim and J. H. Lee, 2003, "Evaluation of the Phonon Mean FreePath in Thin Films by Using Classical Molecular Dynamics", *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol.43, No.5, pp.747~753.
- (12) 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.
- (13) J. M. Haile, 1997, *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods*, John Wiley & Sons, New York.