

분자동역학을 이용한 PMMA 평판의 열접합 및 분리에 대한 연구

이태일*.#

*경남대학교 기계공학부

Investigation of Thermal Fusion Bonding and Separation of PMMA Substrates by using Molecular Dynamics Simulations

Taeil Yi*.#

*Department of Mechanical Engineering, Kyungnam University

(Received 14 August 2018; received in revised form 24 August 2018; accepted 25 August 2018)

ABSTRACT

Thermal fusion bonding is a method to enclose open microchannels fabricated on polymer chips for use in lab-on-a-chip (LOC) devices. Polymethyl methacrylate (PMMA) is utilized in various biomedical-microelectromechanical systems (bio-MEMS) applications, such as medical diagnostic kits, biosensors, and drug delivery systems. These applications utilize PMMA's biochemical compatibility, optical transparency, and mold characteristics. In this paper, we elucidate both the conformational entanglement of PMMA molecules at the contact interfacial regime, and the qualitative nature of the thermal fusion bonding phenomena through systematic molecular dynamics simulations.

Key Words : Thermal Fusion Bonding(열접합), Polymethyl methacrylate (PMMA), Coarse-Grained Model(거친 낱알 모델), Molecular Dynamics(분자동역학), Radial Pair Distribution Function(방사형 짝 분포 함수), Radius of Gyration(회전 반경)

1. 서 론

칩 위의 실험실 (Lab-on-a-chip, LOC) (또는 micro total analysis system, 이하 μ -TAS)의 개념이 소개된 이래 바이오 미세전기시스템 (Biomedical Micro-Electro-Mechanical System, bioMEMS) 분야는 의료용 진단 키트, 생화학적 해석장치, 약물전달기구 등의 고집적화를 통하여 다양한 응용분야에서 사용되고 있다^[1-3].

특히 시료의 이송과 혼합 등의 과정이 필요한 시스템의 경우 다양한 미세공정을 적용한 바이오 칩 (biochip)이나 미세유체 칩(microfluidic chip)등을 통하여 구현하고 있다^[4-5].

이중에서 미세유체 칩과 같은 구조물은 손실 없는 작동유체의 이송을 위한 미세채널의 밀봉 과정이 중요하다. 열접합 기법은 밀봉작업을 진행하기 위한 방법 중 하나이며 접착제나 라미네이트 필름 등을 사용하는 간접적인 접합과는 다른 직접적인 접합방식이다. 간접적인 방법의 경우 접합을 위해 사용되는 물질들이 분석실험을 진행하는 중 이물질로 유입될 수 있기 때문에 높은 정확도가 요구

Corresponding Author : yti0811@kyungnam.ac.kr
Tel: +82-55-249-2227, Fax: +82-505-999-2160

되는 장치에는 사용하기 어려움이 있다. 그에 반해 열접합 방식은 열가소성 수지 자체의 열적 거동 특성을 이용한 방식으로 이물질에 의한 오염문제를 제외할 수 있다. 일반적으로 열가소성 수지의 접합은 유리전이온도보다 높은 온도로 가열된 두 개의 시편 표면을 맞닿게 하고 압력을 가하여 결합을 유도한다. 고분자로 이루어진 평판의 표면은 분자들이 복잡하고 강하게 얽혀있기 때문에 접합부에서 한쪽 표면의 분자들이 다른 평판으로 침투하여 얽힘 구조(entangled structure)를 원활하게 형성하게 하기 위해서는 온도와 압력을 함께 조정할 필요가 있다^[5].

시스템을 구성하는 재료의 경우 우수한 내화특성과 온도안정성, 경제성, 그리고 가공의 용이성 등이 요구된다. 현재 Poly(methyl methacrylate) (이하 PMMA), Polystyrene(PS), polycarbonate(PC), poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 등 다양한 공업용 고분자 수지들이 상용화 되어 사용되고 있다. 특히 PMMA의 경우 PC와 같이 열가소성 미세유체 시스템 개발 초기부터 내화특성, 내식/내산/내알칼리성 등이 좋고 조형관련 매개변수들이 잘 알려져 있으며 특히 가시영역에서 높은 투명도를 가지고 있어 널리 사용되고 있다^[6].

본 연구에서는 분자동역학(Molecular Dynamics, 이하 MD)을 이용하여 PMMA 분자들로 이루어진 평판들을 시스템의 온도와 접합압력을 조정하여 열접합을 진행하고 분리과정에서 발생하는 접합부에서의 미세구조형상 변화 및 특성에 관련된 연구 결과를 기술하고자 한다. 특히 기존의 실험치구를 통하여 관측하기 어려움이

있었던 PMMA 분자로 이루어진 평판의 접합부에서 발생하는 분자들 간의 얽힘과 인장에 의한 분리 현상을 MD 시뮬레이션을 이용하여 구현하고 시스템의 온도, 압력, 그리고 가압이 이루어지는 시간 등이 미치는 영향에 대하여 체계적인 연구를 구현하고자 한다.

2. MD 시뮬레이션 설정

본 연구에서는 PMMA 분자들로 구성된 두 평판에 대한 열접합과 분리에 대한 시뮬레이션을 진행하고자 한다. 이를 위하여 PMMA 분자들을 거친 날알(Coarse-Grained, 이하 CG) 모델로 모사하여 MD시뮬레이션으로 구현하였다. Figure 1은 PMMA의 단량체(monomer)에 대한 완전원자(All-Atom, 이하 AA) 분자 구조와 CG 모델을 나타내었다. CG 모델은 기존의 AA 모델 기반의 시뮬레이션의 연산시간과 요구되는 컴퓨터 자원을 획기적으로 줄이기 위하여 반복되는 수 개에서 수십 개의 원자들을 하나의 큰 반복되는 분자 그룹으로 묶어서 단순화 하는 모사 기법으로 중간규모 (Mesoscale) 구조물 혹은 수많은 단량체들로 이루어진 폴리머 기반 시스템을 모사하는 MD 시뮬레이션에 널리 사용되고 있다^[10,11].

Figure 2에서는 평판 내부에 존재하는 339개의 PMMA 분자를 보여주고 있다. CG 모델로 구현된 PMMA 분자의 사슬형태를 유지하기 위한 분자내 (Intramolecular) 포텐셜은 Bond stretching 포텐셜과 Angle bending 포텐셜로 구성이 된다. Bond stretching 포텐셜(E_{bond})은 조화 포텐셜(harmonic potential)로 모사를 하였으며 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$E_{bond} = K(b - b_0)^2 \quad (1)$$

K 는 bond의 강성을 나타내며 b_0 은 가장 안정적인 결합 길이를 나타낸다. Angle bending 포텐셜은 Xia와 Keten이 제시한 에너지 값을 look-up 테이블로 구성하여 모사를 하였다^[11]. 본 시뮬레이션에는 Lennard-Jones (이하 LJ) 단위계가 사용되었다. LJ 단위계로의 변환을 위하여 사용된 값은 Table 1에 기술되어 있다.

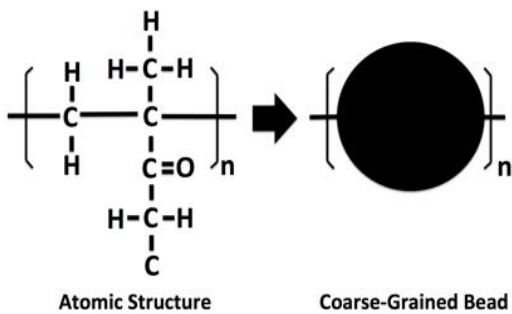


Fig. 1 Atomic structure and coarse-grained model of PMMA

Table 1 System units

Lennard-Jones units	Real Value
$1 m_{PMMA}$	100.112 g/mol
$1 \epsilon_{LJ}$	0.593 kcal/mol
$1 \sigma_{LJ}$	6.5 Å
$1 \tau_{LJ}$	1.63×10^{-7} sec

Table 2 System parameter values for MD simulations

Parameter	Value [LJ unit]
m_{PMMA}	1
T_g^{PMMA}	1.334
k_{PMMA}	183.83
$b_{0,PMMA}$	0.43
$\epsilon_{LJ}^{PMMA-PMMA}$	0.50
$\sigma_{LJ}^{PMMA-PMMA}$	1.0
$\epsilon_{LJ}^{PMMA-Bottom}$	2.0
$\sigma_{LJ}^{PMMA-Bottom}$	0.85
r_1	1.85
r_c	2.30

분자들 간의 포텐셜 에너지 식은 Xia 와 Ketten 이 제시한 GROMACS 스타일의 LJ 포텐셜 모델을 바탕으로 계산을 진행하였으며 표현식은 다음과 같다^[11].

$$E_{LJ}^{i-j}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ}^{i-j} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}^{i-j}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}^{i-j}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + S_{LJ} \quad (2)$$

$$S_{LJ}(r_{ij}) = \frac{A}{3}(r_{ij} - r_1)^3 + \frac{B}{4}(r_{ij} - r_1)^4 \quad (3)$$

ϵ_{LJ}^{i-j} 은 LJ 포텐셜 우물의 깊이를 나타내고, σ_{LJ}^{i-j} 은 포텐셜 값이 0이 되는 입자간의 거리 r_{ij} 값을 나타내며, 이때 사용된 윗첨자는 포텐셜이 작용하는 입자쌍(pair particles) i 와 j 를 나타낸다. A 와 B 는 LJ 포텐셜을 자연스럽게 0에 수렴하게 만들어 주기 위한 튜닝 매개변수인 S_{LJ} 의 표현식 Eq.(3)에 사용되는 값이고 r_1 은 포텐셜 함수의 inner cutoff를 가리킨다. PMMA 입자간에 적용되는 포텐셜 모델에 사용된 매개변수 값들은 Table 2에 기술하였다. 상하부 평판은 두께방향으로 6개의 층을 가지고, 결정구

조는 단위격자의 한 변의 길이가 $0.9791\sigma_{LJ}$ 인 면심 입방 격자 (Face Centered Cubic lattice) 형태를 가진다. 본 연구의 중심이 PMMA 분자의 거동이므로 하부 평판은 강체로, 상부평판은 강력한 LJ 포텐셜 우물값을 가지도록 가정하였다. 시뮬레이션이 진행되는 동안 PMMA 사슬분자가 평면 표면에 붙어 있도록 $\epsilon_{LJ}^{PMMA-Bottom}$ 값은 PMMA 입자 사이에 적용된 $1\epsilon_{LJ}$ 보다 큰 $2\epsilon_{LJ}$ 을 사용하였다. $\epsilon_{LJ}^{PMMA-Top}$ 의 경우 열접합이 발생한 PMMA 구조물의 분리를 위하여 하부 평판에 적용된 값과 같은 $2\epsilon_{LJ}$ 와 PMMA와의 강력한 접합을 모사하기 위한 $10\epsilon_{LJ}$ 를 적용하였다. σ_{LJ} 의 경우 PMMA 입자와 평면을 구성하는 입자의 크기를 산술평균한 값으로 사용하였다.

경계 조건은 x- 와 y- 방향으로만 주기 경계 조건을 적용하였으며 주기조건이 적용되는 시스템의 크기는 $(20.56 \times 20.56 \times 200)$ 를 적용하였다. 시스템 온도는 T=2로 설정하고 200개의 PMMA는 하부 평판방향으로, 100개의 PMMA는 상부평판을 향하여 가상 중력가속도를 상부층과 하부층에 각각 반대방향으로 적용하여 5×10^5 steps을 진행 한 뒤에 다시 원하는 온도인 T=1.334로 생각하고 중력을 제거한 뒤 5×10^5 steps을 진행을 하여 두 개의 얇은 막 형상을 구성하였다. 이후 상판과 상부 PMMA막을 하부로 이동시켜 열접합을 진행한 뒤 T=1로 냉각을 한 뒤 안정화를 진행하였다. 열접합 구조물에서의 PMMA 밀도는 기준을 $2.27EA/\sigma^3$ 가 되도록 하였다. 기본적으로 시스템 온도는 Langevine thermostat을 이용하여 유지하며 canonical ensemble 조건을 만족하도록 하였다. 시뮬레이션의 time step은 0.0001 τ_{LJ} 를 사용하였다. 이후 3×10^5 steps을 진행하며 매 1000 steps마다 얻은 데이터를 기록하여 후처리를 진행하고 형상에 관한 해석을 진행하였다.

본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 진행하기 위하여 2대의 워크스테이션(112 threads 1기, 88 threads 1기)을 운용하였으며 소프트웨어는 미국의 Sandia National Laboratory에서 개발하여 제공하고 있는 Large scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)를 사용하였고 시뮬레이션 결과물의 시각화 및 기본적인 후

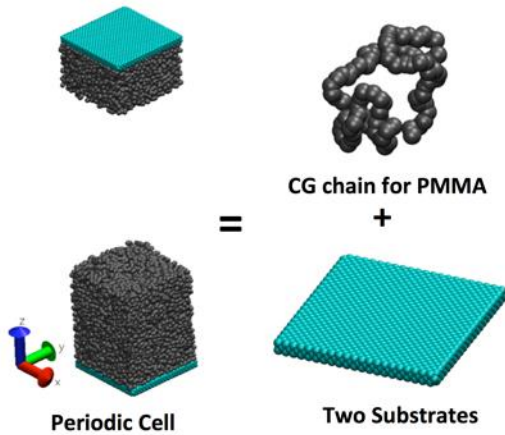


Fig. 2 Snapshot of a periodic cell with 339 PMMA molecules with FCC substrates

처리는 University of Illinois at Urbana-Champaign에서 제공된 Visual Molecular Dynamics (VMD)를 사용하였다 [8,9].

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열접합 구조물에서의 PMMA분자의 분포

Figure 3 에서는 압축이 진행된 상태에서 시스템 온도 T 가 1일 때의 PMMA-PMMA (Fig. 3(a))와 PMMA-하부평판 (Fig. 3(b)) 사이의 방사형 짝 분포함수(Radial Pair Distribution Function, 이하 $g(r)$) 값 (y 축)을 거리 r (x 축)에 대한 함수로 나타내었다. Figure 3(a)에서의 $g(r)$ 함수는 첫 번째 peak가 $r \sim 0.4$ 전후에서 존재하며 이는 CG입자가 사슬구조를 가지기 위한 bonding 길이를 나타낸다. 두 번째와 세 번째 peak는 $r \sim 0.7$ 과 1.1 에서 나타나며 다른 분자에 포함된 입자들 사이의 분포함수를 나타내며 분자들이 얼마나 성기게 엮여있는지를 간접적으로 보여주는 값이다. Figure 3(b)는 PMMA분자가 평판과의 거리에 따라 밀집된 정도를 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 $r \sim 0.9$ 근처에서의 local maximum이 발생하였고 $r \sim 1.43$ 과 1.9 에서 두 번째와 세 번째 Peak가 발생하였음을 확인할 수 있었다. 이는 PMMA 분자들이 표면에 흡착이 되어 사슬

길이에 따른 층을 이루었음을 나타낸다고 할 수 있다.

Figure 4 에서는 $T=1$ 에서 시간에 따른 평균 회전 반경(Averaged Radius of Gyration, 이하 $\langle Rg \rangle$)을 나타내었다. $\langle Rg \rangle$ 는 PMMA분자의 무게중심과 CG입자 간의 평균거리를 나타내는 값으로 단일 분자에 대한 회전반경은 CG입자의 무게가 동일하다는 가정 하에 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \quad (3)$$

여기서 N 은 분자를 이루는 총 입자의 수를 나타내고, \vec{r}_i 는 PMMA를 이루는 입자의 위치, 그리고 \vec{r}_{cm} 은 PMMA 분자의 무게중심을 가리킨다. $\langle Rg \rangle$ 는 모든 분자에 대한 Rg 값의 평균을 나타낸다. 상부 평판에 인장력이 가해지지 않은 상태에서는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 일정한 값 (~ 3.62)을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

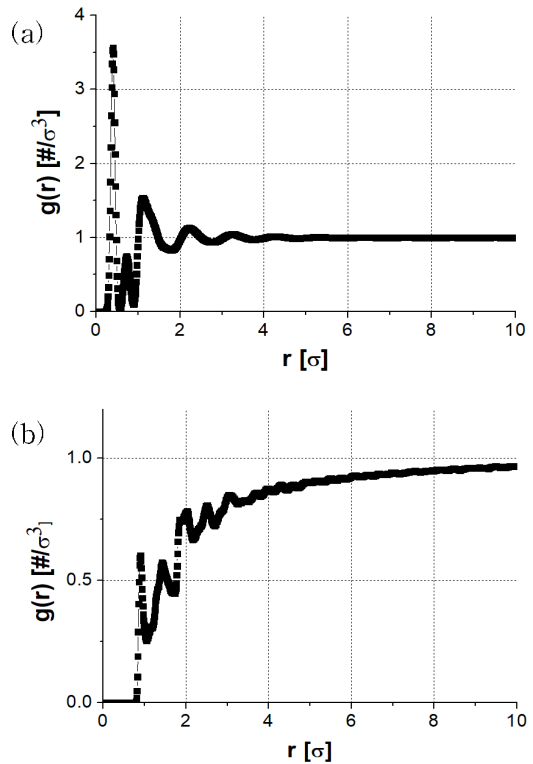


Fig. 3 Radial Distribution Functions of (a)PMMA-PMMA and (b)PMMA-Bottom Substrate.

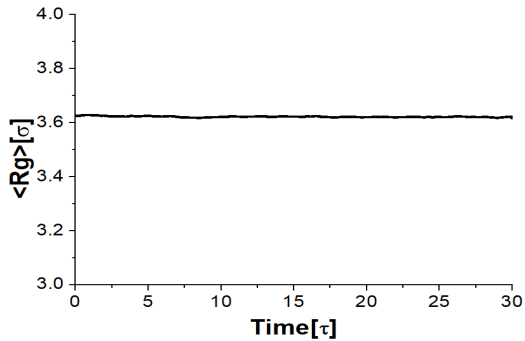


Fig. 4 Averaged radius of gyration (Rg) of PMMA at T=1.

그 결과 상판에 가해진 힘이 불충분한 경우 약간의 팽창은 발생하지만 열접합에 의한 구조물에서 분리는 일어나지 않으며 일정 힘 이상이 가해진 이후 분리가 발생하는 것을 그림과 같이 확인하였다. 분리과정에서 PMMA 분자들은 열접합이 진행된 계면에서 발생하지 않았고 오히려 뭉쳐있던 사슬 분자들이 길게 늘어지면서 분리가 진행되었음을 확인할 수 있었다. 이는 열접합에 의한 PMMA 분자들의 계면에서의 결합은 분자들의 얽힘에 의하여 엔트로피가 증가하여 가역적 분리가 불가능함을 시사한다.

3.2 열접합 구조물의 분리

Figure 5는 열접합이 진행된 PMMA 구조물을 T=1 환경에서 $30\tau_{LJ}$ (3×10^5 steps) 동안 추가적인 안정화를 진행하고 이후 $\epsilon_{LJ}^{PMMA-Top}=2$ 일 때 열접합 구조물의 다양한 인장력에서 발생하는 현상을 보여주고 있다. 여기서 N^{Top} 과 F_{ext}^{Top} 는 상부 평판을 이루는 입자의 수와 가해진 힘을 나타낸다. 이때 상부 평판은 열접합이 진행된 PMMA 구조물의 인장을 진행하기 위하여 +z 방향으로 입자의 힘을 총 30-50 τ_{LJ} 시간만큼 가한다.

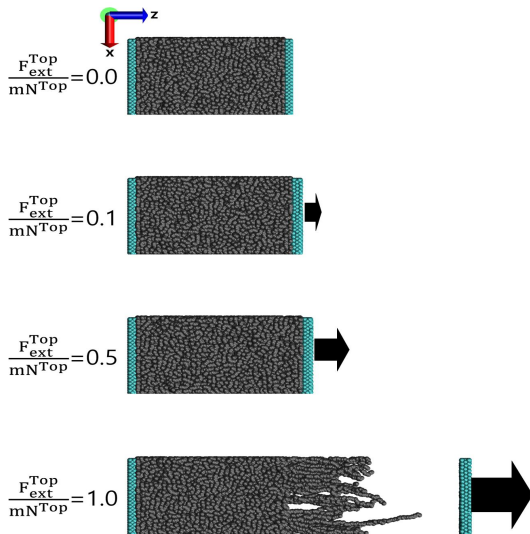


Fig. 5 Layer separation for different tensile forces

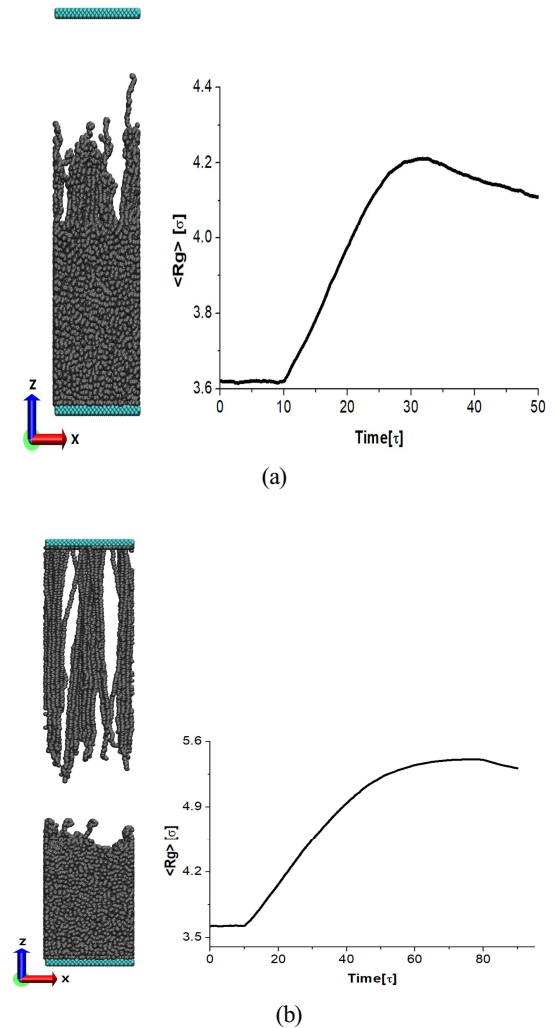


Fig. 6 Layer separation for different tensile forces

Figure 6은 $\epsilon_{LJ}^{PMMA-Top}$ 값이 (a) 2와 (b) 10인 경우 +z 방향으로 상부 평판을 강제화한 뒤 일정한 속도 ($v_{Top} = 0.001\sigma_{LJ}/\tau_{LJ}$)로 이동시킨 뒤 열접합 구조물이 분리된 모습과 분리가 이루어지기까지의 시간에 따른 $\langle Rg \rangle$ 값의 변화를 보여주고 있다. $\epsilon_{LJ}^{PMMA-Top}$ 이 2일 때는 열접합 구조물의 상부 PMMA를 뜯어내지 못하고 부분적으로만 인장 방향으로 늘어지게 한 뒤 상부 평판이 분리되었으나 10으로 커진 경우 사슬분자가 최대한 늘어날 때까지 붙어있음을 볼 수 있었다. 이는 추후 PMMA 계면을 형성하는데 있어서 복잡성(complexity)에 대한 영향을 미치게 된다. $\langle Rg \rangle$ 의 경우 상부 평판과 PMMA 구조물이 분리되기 이전까지는 일정한 비율로 증가하다가 분리가 이루어진 이후에는 감소함을 확인 할 수 있었다. 이는 $\langle Rg \rangle$ 를 통하여 구조물의 분리 상황을 간접적으로 예측할 수 있음을 알려준다.

4. 결 론

열접합에 의한 PMMA 사슬 분자들의 결합과 분리에 관한 분자동역학 시뮬레이션을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열접합 구조물을 분리하기 위해 운용하는 인장력이 충분하지 않은 경우에는 PMMA 구조물이 약간의 팽창을 한 뒤 평형상태를 유지하였다.
2. 결합된 분자구조물에 강한 인장력을 적용하여 강제로 분리를 진행할 경우 표면 형상이 망가질 정도로 분자들 간에 강한 결합을 형성하였음을 정성적으로 확인할 수 있었다.
3. $\langle Rg \rangle$ 값의 변화를 통하여 간접적으로 분리과정을 유추할 수 있음을 확인하였다.
4. 본 연구를 통해 미시적으로 PMMA 분자의 결합 현상을 확인 할 수 있었고 추후 불균질한 표면을 가진 평판의 결합에 대한 연구를 진행할 토대를 마련하였다.

후 기

“이 성과는 2018년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2018022026).”

REFERENCES

1. Manz, A., Graber, N., Widmer, H. M., “Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 1, pp. 244-248, 1990.
2. Harrison, D. J. et al., “Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip”, *Science*, Vol. 261, 895-897, 1993.
3. Reyes, D. R., Iossifidis, D., Auroux, P.-A., Manz, A. “Micro Total Analysis System. 1. Introduction, Theory, and Technology,” *Analytical Chemistry*, Vol. 74, pp 2623-2636, 2002.
4. Thamdrup, L., Klukowska, A., Kristensen, A., “Stretching DNA in polymer nanochannels fabricated by thermal imprint in PMMA,” *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 1-12, 2008.
5. Park, T., “Thermoplastic Fusion Bonding of UV Modified PMMA Microfluidic Devices,” *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 31, No. 4, pp. 441-449, 2014.
6. DeVoe, D.L., Tsao, C.-W., “Bonding of thermoplastic polymer microfluidics”, *Microfluid Nanofluid*, Vol. 6, pp. 1-16, 2009.
7. Schmidt, M., Pohle, D. and Rechtenwald, T., “Selective Laser Sintering of PEEK,” *Annals of the CIRP*, Vol. 56, No. 1, pp. 205-208, 2007.
8. Plimpton, S., “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, pp.1-19, 1995.
9. Humphrey, H., Dalke, A., and Schulten, K., “VMD: Visual Molecular Dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, Vol. 14, pp.33-38, 1996.
10. Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation - Second Edition*, Academic Press., pp. 465-478, 2002
11. Xia, W., Mishra, S., Keten, S., “Substrate vs. free surface: Competing effects on the glass transition of polymer thin films,” *Polymer*, Vol. 54, pp. 5942-5951, 2013.