

분자동역학 전산모사를 이용한 박막의 불안정성 및 나노 구조물 형성에 관한 연구

한민섭[†] · 이준식^{*} · 박승호^{**} · 최영기^{***}

Instability of Nanoscale Thin Film: a Molecular Dynamics Study

Minsub Han, Joon Sik Lee, Seungho Park and Young Ki Choi

Key Words : Molecular-Dynamics Simulation(분자동역학), Thin Film(박막), Nanostructure(나노구조물)

Abstract

It has recently been shown that the instability of thin film of a nanoscale can be used in the processes of building nano-size structures, which have potential practical importance in nanotechnology. Molecular dynamics simulation is conducted to probe the thin fluid film of a nano-size and its dynamic behavior during destabilization and structure formation. Non-continuum characteristics are shown in the properties like pressure tensor, viscosity, and thermal conductivity. The thermocapillary force induces a slow growth of long waves in the scale considered. A long-range interaction with the solid wall induces vertical structures, whose formation time and space between neighbors are proportional to the strength of the interaction.

기호설명		z_o	: 박막표면과 상부 벽 표면과의 거리
		Q	: 전하량 (Electric Charge)
s	: 파동 증가율	α	: 극성화상수 (Polarizability Constant)
	[S ⁻¹]	ϵ_o	: 진공 유전체상수
E	: 증발 수 (Evaporation No.)	ρ	: 고체의 수밀도
J	: 무차원 증발율	ϵ_{lr}	: 고체포텐셜 계수
h	: 무차원 계면위치		
k	: 무차원 파동 수		
D	: 밀도비		
MP^{-1}	: 마란고니 수 (Marangoni No.)		
S	: 무차원 표면장력		
k_B	: Boltzmann 상수		

1. 서론

전자회로의 현 고집적화 추세를 이어 나가거나 NEMS(Nano Electro Mechanical System)를 포함한 나노기술을 구현하고 산업화하기 위해서는 효율적이고 저렴한 나노구조물 생성방법의 존재가 필수적이다. 현재 반도체나 MEMS(Micro Electro Mechanical System)에서 성공적이고 광범위하게 적용되고 있는 광리소그래피 방법은 약 100 nm 크기의 정밀도가 한계로 인식되고 있다. 이것은 빛의 굴절이라는 기본적인 물리적 한계를 바탕으로 하

[†] 서울대학교 마이크로열시스템센터
E-mail : bard2@snu.ac.kr
TEL : (02)880-7123 FAX : (02)883-0179

^{*} 서울대학교 기계항공공학부

^{**} 홍익대학교 기계시스템디자인공학과

^{***} 중앙대학교 기계공학부

고 있기 때문에 기술적으로 극복하기에는 어려움이 있다. 이에 광리소그래피를 대체를 위한 연구가 광범위하게 진행되고 있는 상황이다.[1]

최근에 발표되고 있는 LISA(Lithographically Induced Self Assembly)나 정전기장에 의한 패턴형성 방법 등의 연구가 그 중 하나로 볼 수 있으며, 기존에 시도되고 있는 방법과 차별되는 장점을 가진다는 면에서 주목되고 있다.[2,3] 이 방법들은 모두 공통된 물리현상에 근거하고 있는데 기본적인 전개과정은 다음과 같다. 먼저 열소성체로 이루어진 박막을 유리전이점 이상으로 가열하여 유동을 가능하게 한다. 여러 물리적 요인들이 표면을 불안정하게 유도하고 표면장력은 이를 안정화하려는 반대작용을 하며, 이들 여러 요인들의 상호작용에 따라 형성패턴이나 형성시간이 결정된다. 불안정성의 물리적인 요인들에 대해 규명이나 위에 제시한 공정변수들에 대한 특성의 파악은 이들 방법들을 실제 적용하는데 중요한 문제가 된다.

위의 방법들에 대한 이제까지의 진행된 이론적인 연구들은 연속체가정의 틀을 유지하고 있다.[4,5] 기존의 Long-wave 가정을 바탕으로 하는 불안정성 이론을 가지고 극미소적인 특성을 연속체의 특성에 포함시켜서 전개시킨다. 예를 들면, 고체-액체 계면을 중심으로 발생하는 비연속체적인 현상을 외부 포텐셜 형태로 압력화하여 포함시킨다. 즉, disjoining pressure 가 그것이다. 또, 박막의 유전체특성에 의한 정전압을 포함시키는 것이 다른 예이다. 이런 접근들은 약 100 nm 크기의 문제들에 대해서는 납득할만한 예측을 하고 있는 것으로 보인다. 하지만 이들 접근들이 100 nm 크기 이하의 현상들에 대해서도 여전히 유효한지는 아직 의문으로 남아있다. 무엇보다도 비연속체 특성이 유체특성 전반에 두드러지게 드러나는 이 크기에서 어떻게 이들을 연속체 모델로 구현하는가에 대한 고려가 있어야 한다.

분자동력학 전산모사는 기본적인 뉴턴 운동방정식에서 시작하여 분자의 집합적인 특성을 계산해 내기 때문에 새로운 현상을 연구하는데 적합하다. 특히 나노크기 유체의 동적, 열적 거동을 대상으로 할 때 강점을 가지고 있다. 본 연구에서는 박막의 불안정성 및 나노구조물 형성과 관련된 현상을 분자동력학 전산모사를 통해 구현하고 그 특성을 고찰해보았다. 본문을 다음과 같이 구성되어 있다. 2 장에서는 본 연구에서 이용된 분자동력학 전산모사 방법에 대해 기술한다. 3.1 절에서는 먼저 나노크기의 박막 유체가 갖는 물질특성들을 전산

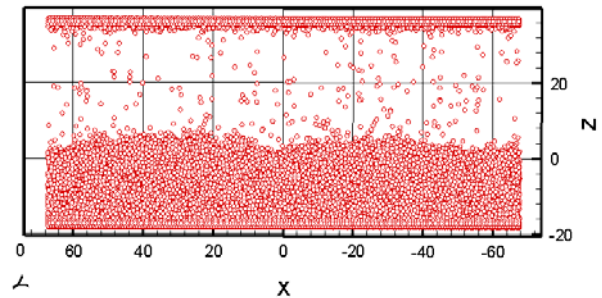


Fig. 1 MD simulation system (width=136)

모사 결과를 통해 검토한다. 다음으로 박막을 고체를 통해 가열하였을 때 발생하는 불안정성 현상을 다룬다. 마지막으로 long-range 고체 포텐셜에 의한 수직 나노구조물 형성에 관한 결과를 검토한다.

2. 해석방법

본 연구에서는 비평형 분자동력학 전산모사가 사용되었다. 전체 유체시스템은 아르곤 원자들을 백금벽이 아래쪽에서 한정하도록 구성되어 있다.(Fig. 1) 모든 방향으로 주기적인 경계조건이 주어졌다. 깊이방향의 계산공간은 최소한으로 하여 Hele-Shaw Cell 과 같이 깊이 방향의 변화를 최소화시켰다. 전체 시스템의 원자의 수와 체적은 일정하게 유지되며 이외에 온도가 양 백금벽의 끝단에서 각각 일정하게 유지된다. 이것에 관해서는 아래에 추가로 상설하겠다. 체적은 $W \times 7.06 \times 86.6$ 이며 x 방향의 시스템 길이인 W 는 7.06 에서 약 400 까지 여러 경우에서 계산되었다. 아르곤과 아르곤, 아르곤과 백금 원자간의 상호작용은 12-6 Lennards-Jones 2-body 포텐셜을 사용하였다. 아르곤 직경의 3 배를 초과하는 거리에서는 이 상호작용을 제한시켰다. 백금벽은 F.C.C. 격자로 구성되어 있고 각 원자는 가장 근접한 12 개 원자들과 쌍으로 Harmonic Potential 을 따른다.[6] 뉴턴 운동방정식은 Velocity Verlet 알고리즘을 사용하여 적분하였다. 온도를 제어하기 위해 각 백금벽의 끝열에 뉴턴의 운동방정식외에 무작위힘 항과 제동 항을 추가로 갖는 Langevin Equation 을 따르는 원자를 사용하였다. 모든 결과는 아르곤 치수에 따라 일정비율로 만들었다.(Table 1. 참조)

Table 1 Reduced unit according to Argon's

Physical properties	Values
length	0.34 nm
energy/k	120 K
time	2.161 ps

3. 결과 및 고찰

3.1 박막유체의 물질특성

먼저 안정된 박막에 분포되어 있는 Pressure Tensor 를 측정하였다.(Fig. 2) 박막표면에 수직방향의 압력분포는 안정한 박막에 따라 일정하게 유지되어 있다. 반면에 수평방향의 압력분포는 주영역에서는 수직압력과 같으나 계면영역에서는 차이를 보인다. 이는 계면영역에서의 밀도변화에 기인한 것으로 표면장력의 원천이며 나노크기에서는 유한영역에 분포되어 있다. 다음으로는 점도를 측정하였다.(Fig. 3) 액체와 증기간의 계면영역에 수평방향으로 힘을 가하여 박막에 Couette Flow 를 형성시켜 측정했다. 두께가 나노크기임에도 불구하고 주영역에서는 Newtonian 을 유지하고 있음이 관찰되었다.

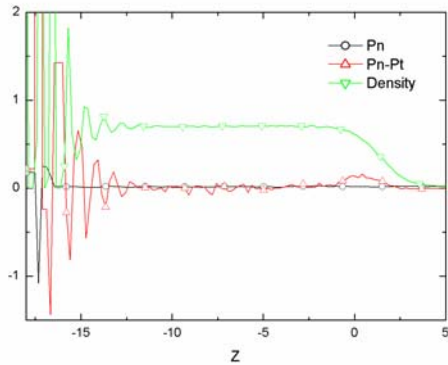


Fig. 2 Pressure tensor of thin film (T=0.92)

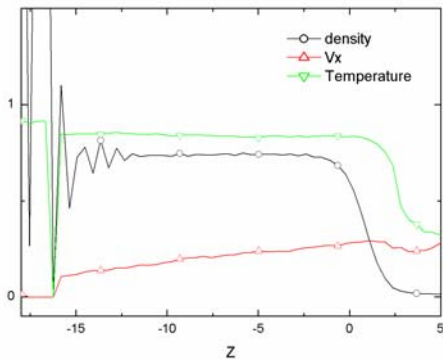


Fig. 3 Viscosity Measurement of thin film

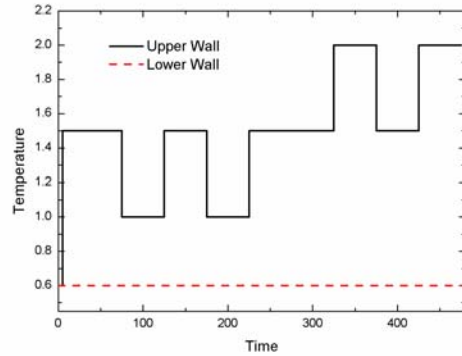


Fig. 4 Temperature setup for walls

고체와 박막사이의 계면에서는 슬립(slip)이 존재하고 있으며, 이것의 특성은 이미 연구되어진 바 있고 분자간 상호작용의 강도와 분자적 거칠기 등의 영향을 받는다. 열전달 특성도 점도의 경우와 유사한 추이를 갖는다. 액체 주 영역에서는 열전달계수가 거의 일정하게 유지되며 고체와의 계면에서는 열적 슬립(thermal slip)이 관찰된다.

3.2 고체표면의 가열에 의한 박막의 불안정성

백금벽 양단의 온도를 조절하여 박막에 온도기울기를 주고 이에 의한 불안정성을 조사해 보았다. (Fig. 4 참고) 주어진 온도설정에서 처음의 일시적인 상태($t < 100$)를 제외하고는 온도기울기가 비교적 일정하게 유지되었다.(Fig. 5) 먼저 초기기간($61.8 < t < 149.3$)동안 파동의 성장과정을 검토한다. 연속체모델인 Long-wave 이론에 의해 불안정성의 선형분석을 하면 다음과 같은 결과를 얻는다.[7]

$$s = -EJ_h + k^2 \left[\left(\frac{E}{D} J_h + \frac{M}{P} \right) - Sk^2 \right] \quad (1)$$

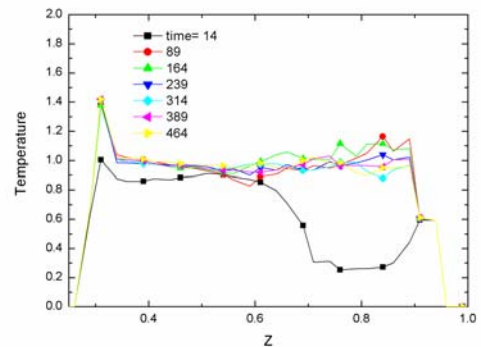


Fig. 5 Temperature evolution of system

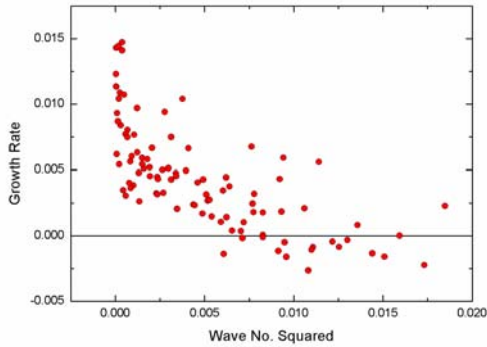


Fig. 6 Wave growth rate vs. wave number squared

파동의 성장률 s 는 파동수 제곱 k^2 와 포물선형의 관계를 갖는다. 전산모사에서 측정된 결과는 증가율이 완만하게 감소하는 형태를 보인다.(Fig. 6) 이는 두가지에 기인한 것으로 볼수 있는데, 그 첫째는 측정된 파동 중 작은 파동수를 갖지않는 대부분이 Long-wave 근사에 적절하지 않아 증가율을 상대적으로 저평가할 수 있다. 또 한가지는 나노크기에서 항상 존재하는 Capillary Wave의 진폭이 증가해서 발생할 수 있다. 이는 특히 액체와 증기간의 계면의 온도가 크게 상승하는 초기에 크게 발생할 수 있으며 그 이후에는 증가율이 둔화되거나 감소하는 경향을 띤다. 여기에서 다른 조건에서는 증발에 의한 불안정 효과는 미미하게 측정되었다. 반면에 온도에 의한 표면장력의 높이별 증감 때문에 발생하는 불안정 효과가 주도적으로 작용하고 있다.(Fig.7) Power Spectrum 에 따르면 초기에는 전 파동수 영역에 걸쳐 무작위적이고 평탄하게 분포되어있다.(Fig. 8) 시간이 흘러감에 따라 큰 파동수를 가진 것들은 점차 증가율이 둔화되거나 감소되지만 작은 파동수로 갈수록 증가가 지속된다. 유한크기로 성장한 파동 등은 인접한 파동들

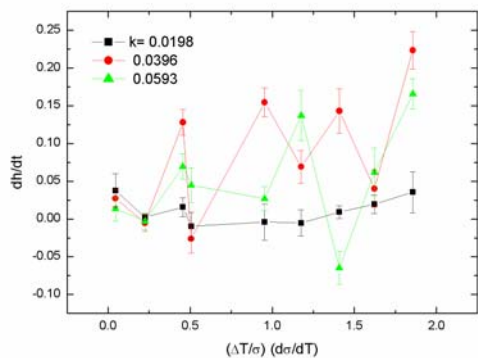


Fig. 7 Wave increment with respect to thermocapillarity

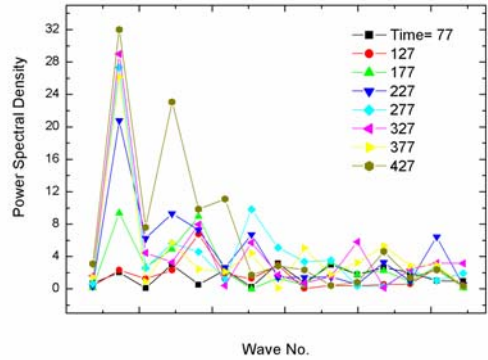


Fig. 8 Wave evolutions by spectral analysis

과 비선형적으로 상호작용을 한다.

3.3 상부 백금벽의 long-range 포텐셜에 의한 불안정성

전절에서 적용한 온도구배는 물리적으로 상당한 양임에도 불구하고 측정된 최대 계산공간 ($x \sim 400$)내에서는 수직의 구조물을 형성시킬 정도의 불안정 상태는 발생시키지 않았다. 이는 Van der Waals 상호작용과 Thermocapillarity 효과 만으로는 모사된 나노크기에서 수직 구조물을 생성시키기 어려움을 보여준다. 특히 상부의 백금벽은 박막의 동적거동에 거의 영향을 주지 못했다. 여기서는 상부 백금벽과 박막이 상호작용을 할 수 있는 물리적 요인에 대해 검토해보기로 한다. Van der Waals 상호작용보다 작용거리가 큰 것으로는 전기력(Coulomb Force)이 있다. 이외에도 이온과 비극성의 원자간의 상호작용도 존재한다. 후자의 포텐셜을 상부 백금벽에 적용하면 다음과 같다.

$$potential(z_o) = \frac{-Q^2 \alpha}{2 \cdot (4\pi \epsilon_o)^2} \frac{\pi}{z_o} \rho \quad (2)$$

이것은 이온과 상대적으로 어느 정도의 거리에 있는 연속체의 고체와 진공상태에서 발생하는 상호작용에 해당하는 관계이다. 실제로 더 정밀한 계산을 하기 위해서는 유전체상수 ϵ_o 의 값을 박막 주영역내에서의 값으로 대체해야 한다. 본 연구에서는 특정 물질의 물성치에 의한 영향을 보기 보다는, 이 long-range 특성을 갖는 포텐셜이 박막의 동적거동에 미치는 영향을 주된 관심으로 한다. 또, 유체 원자간의 전기력과 관련된 상호작용은 Van der Waals 상호작용에 비해 영향이 미미한 것으로 가정한다. 따라서 포텐셜의 형태를 다

음과 같이 단순화 시켰다.

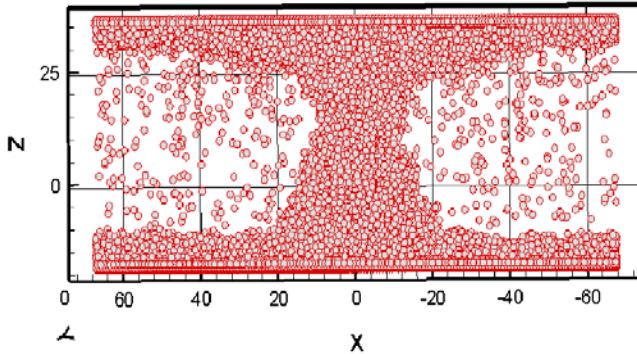


Fig. 9 Vertical structure formation by solid potential

$$potential(z_o) = \epsilon_{lr} \frac{\pi}{z_o} \rho \quad (3)$$

이 포텐셜의 영향에 의하여 $\epsilon_{lr}=0.5\sim 2$ 의 경우 일정 시간안에 수직 구조물을 생성시키는 것을 확인하였다.(Fig. 9) 이것의 직접적인 원인은 이 포텐셜의 영향으로 수평방향의 압력분포가 변화되기 때문으로, 박막이 상부벽에 가까워질수록 박막내부에 더 강한 인장력을 발생시킨다.(Fig.10) 전체적으로 상호작용이 강할수록 생성되는 수직 구조물의 생성시간이 짧아지고 구조물간 간격이 적어지는 경향을 가짐이 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 분자동력학 전사모사를 이용하여 나노크기 박막유체의 불안정 현상을 조사하였다. 아르곤과 백금벽이 Lennard-Jones 포텐셜에 의해 상호작용하는 시스템을 구현하였고 불안정화의 주요인과 그 효과에 대해 검토하였다. 불안정화는 온도구배에 의한 것과 고체의 long-range 상호작용에 의한 것을 각각 대상으로 하였다. 특히 수직구조물 생성에 관한 영향을 살펴 보았다. 본 논문의 결론은 다음과 같이 정리할 수 있다.

- (1) 나노크기의 박막유체의 유동에 있어 계면영역에서의 비연속체적인 특성이 두드러 진다. 특히, 수평방향의 압력이 계면영역 전체에 걸쳐 분포가 되어 있고, 고체/액체 경우에 있어서는 속도와 온도에 있어 급격한 변이(slip)가 존재한다.
- (2) 나노크기의 박막에서도 온도구배가 가해졌을 때 적당히 작은 파동수를 갖는 파동에 대해 Thermocapillary 영향이 불안정현상을 발생시킨다.
- (3) 상대적으로 먼거리에서 영향을 미치는 고체 포텐셜에 의해 박막이 불안정화되고 수직구조

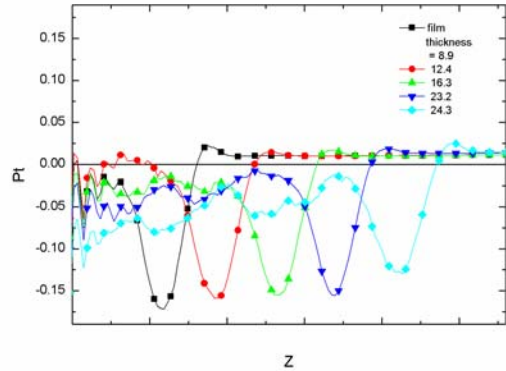


Fig. 10 Tangential pressure distribution with respect to the interfacial position

발생시킬 수 있다. 이 구조물의 발생시간과 구조물간의 거리 등은 포텐셜의 강도에 반비례하게 발생된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 마이크로열시스템연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, and G.M. Whitesides, 1999, "Unconventional methods for fabrication and patterning nanostructures," *Chemical Reviews*, Vol. 99, No. 7, pp. 1823-1848.
- (2) S.Y. Chou and L. Zhuang, 1999, "Lithographically induced self-assembly of periodic polymer micropillar arrays," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 17, No. 6, pp. 3197-3202.
- (3) E. Schaffer, T. Thurn-Albrecht, T.P. Russell, and U. Steiner, 2000, "Electrically induced structure formation and pattern transfer," *Nature*, Vol. 403, pp. 874-877.
- (4) L.F. Pease III, W.B. Russel, 2002, "Linear stability analysis of thin leaky dielectric films subjected to electric fields," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 102, pp. 232-250.
- (5) L. Wu, and S.Y. Chou, 2003, "Dynamic modeling and scaling of nanostructure formation in the lithographically induced self-assembly and self-construction," *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 19, pp. 3200-3202.
- (6) M.P. Allen and D.J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford.
- (7) J.P. Burelbach, S.G. Bankoff, and S.H. Davis, 1988, "Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films," *Journal of fluid mechanics*, Vol. 195, pp. 463-494.