랜덤 워크를 사용한 박막 성장 특성 연구

이영규[1], 이두원[1], 장지혜[2], 김효정[2], 장준경[1,2*]

[1]부산시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동), 부산대학교 나노소재공학과

[2]부산시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동), 부산대학교 나노융합기술학과

E-mail: jkjang@pusan.ac.kr

우리는 딥펜나노리소그래피에서 일어나는 박막 성장에 관한 잉크 확산 모형을 랜덤 워크 방법을 사용해 구현하였다. 분자동역학 연구를 바탕으로 제안된 hopping down, serial pushing, 단일 밀림 길이를 고려한 모형에 따른 박막 성장 특성을 비교하였다. 모형에 따라 그 박막 성장 특성에 확연한 차이가 있음을 발견하였으며, 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 그리고 원자힘현미경 탐침에서 떨어지는 잉크 분자의 속도와 단일 밀림 길이에 따른 박막 성장 차이를 알아보았다. 단일 밀림 길이가 커질수록, 탐침에서 떨어지는 잉크 분자의 속도가 빨라질수록 가지 모양의 박막이 형성됨을 알 수 있었다.

핵심어 : 딥펜나노리소그래피, 랜덤 워크, 잉크 확산 모형, 단일 밀림 길이

서론

딥펜나노리소그래피 (dip-pen nanolithography, DPN)는 도체, 반도체, 절연체 등 다양한 기판에 나노 크기의 박막을 제작할 때 사용하는 방법으로, 원자힘현미경 (Atomic Force Microscopy, AFM)의 탐침이 잉크 분자들의 공급원 역할을 하여 탐침 표면에 붙어있는 잉크 분자들이 기판 표면으로 움직이면서 펜으로 종이에 글을 쓰듯이 다양한 문자 및 패턴을 만들 수 있다 [그림 1].[1-3]

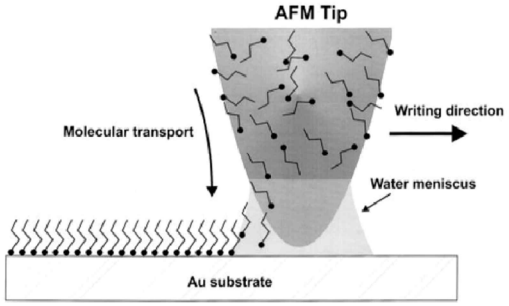

그림 16. DPN 모식도[1]

DPN을 이용하면 일반적인 나노 입자 뿐만 아니라 매우 작은 크기의 바이오 분자들(유기 분자, 고분자, DNA, 단백질, 펩타이드 등)까지 손쉽게 사용할 수 있기 때문에[4,5] 그 활용 가능성이 매우 높다 [그림 2].

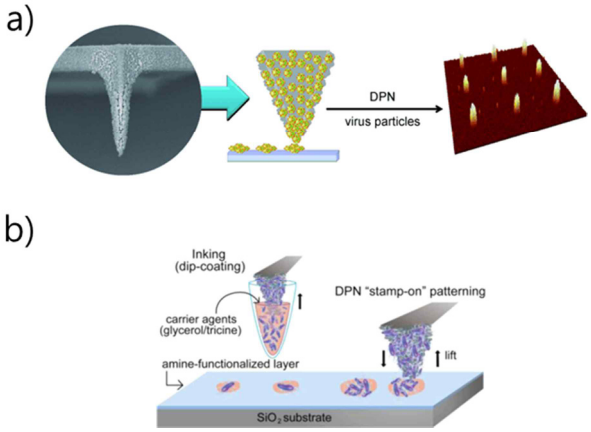

그림 17. DPN을 이용한 바이오 분자들의 코팅

a) DPN을 이용한 바이러스 입자 패터닝[4]

b) DPN을 이용한 글리세롤/트리신 패터닝[5]

하지만 DPN에서 일어나는 잉크 확산 과정에 대한 이해는 아직 많이 부족하며, 나노 박막 형성에 영향을 미치는 변수들에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 최근, 기판과 AFM 탐침 사이의 결합 구조나 탐침의 이동 속도, 온도, 습도 등 외부 조건과 관련된 변수들이 DPN의 박막 형성에 미치는 영향들에 대한 연구가 발표되었다.[6-8]

이에 우리는 DPN에서 일어나는 잉크 확산 과정을 설명하는 간단한 모형을 사용하여 주어진 변수에 따른 박막 성장 특성을 알아보고자 한다. 단순화된 확산 모형을 이용하면 보다 쉽게 각 변수의 영향을 알 수 있으며, 결과 분석을 통해 실제 DPN의 특성을 이해하는 데도 도움이 될 것이다. 구체적으로 분자 동역학(Molecular Dynamics, MD)을 사용하여 얻은 DPN의 박막 성장 시뮬레이션 결과로부터 제안된 랜덤워크를 사용한 확산 모형을 활용하여, 박막 성장 과정을 구현한다. 잉크가 떨어지는 속도와 확산 모형의 종류에 따른 여러 형태의 박막 성장 결과를 얻고, 특히 단일 밀림 길이에 따른 박막 변화를 알아본다.

이론 및 계산방법

본 연구에 적용한 랜덤 워크를 사용한 확산 모형은 잉크 분자와 기판 간의 인력에 의존한다. 그림 3은 제안된 두 가지 모형의 모식도를 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)는 Hopping down, (b)는 Serial pushing 모형을 각각 나타낸다. Hopping down 모형은 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 매우 강하다고 가정한 것이며 Serial pushing 모형은 반대로 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 상대적으로 약하다고 가정한다.

만약 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 지나치게 강하다면 (Hopping down 모형), 잉크

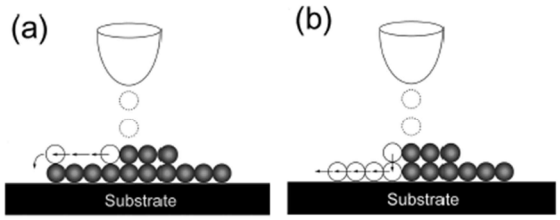

그림 18. 본 연구에서 이용한 두 가지 DPN 잉크 확산 모형
a) Hopping down. b) Serial pushing

분자는 떨어지는 즉시 기판에 완전히 결합하여 단층 박막을 형성하게 될 것이다. 결과적으로 탐침의 중심부를 기준으로 가장자리 쪽으로 향할수록 나중에 떨어진 분자라는 것을 알 수 있다. 또한 새로 떨어진 잉크 분자는 기존에 떨어진 잉크 분자를 밀어낼 가능성이 매우 낮으므로 패턴이 퍼지는 정도가 낮다고 예상할 수 있다. 반면에, Serial pushing 모형에서는 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 약하다고 가정하므로, 탐침에서 떨어진 분자들이 기판에 위치한 분자를 밀어내고 밀린 분자들은 그 옆의 분자를 밀어내는 연쇄작용이 일어나면서 패턴이 형성된다. Serial pushing 모형에서의 이러한 밀림 현상은 밀려진 분자가 기판의 가장자리에까지 미치게 되었을 때 멈추게 되므로 Hopping down 모형에 비해 패턴의 크기가 더욱 커지게 될 것이라고 예상할 수 있다.

우리는 위와 같은 두 가지 모형에서 잉크 분자의 이동 과정이 모두 랜덤 워크(Random Walk, RW)를 따른다고 가정한다. 랜덤 워크란 계속적인 무작위 행보를 통해 임의의 방향으로 향하는 과정을 계산하는 것이다. 예를 들어 1차원 상에서의 랜덤워크란 동전을 던져서 앞면이 나오면 +1, 뒤가 나오면 -1만큼 이동하는 것이다. 즉, 한 지점에서 다른 곳으로 이동할

때 +방향과 –방향으로 똑같은 1/2의 확률로 한번에 일정한 거리만큼 이동한다고 가정한다. 만약 동전을 5번 던진다면 나올 수 있는 숫자는 1, -1, 3, -3, 5, -5 이며 각각의 확률은 10/32, 10/32, 5/32, 5/32, 1/32, 1/32이다. 이러한 이동이 n회 반복된 후에 출발점으로부터의 거리 r와 r + dr 사이에 있을 확률을 구해보면 확률 분포는 정규 분포를 이룰 것이다. 이는 1차원에만 국한된 것이 아니라 2차원과 3차원에서도 동일하게 적용되는데, 이러한 랜덤 워크 방법을 이용하면 기체 분자의 확산 경로, 브라운 운동 등을 모델링 할 수 있다.

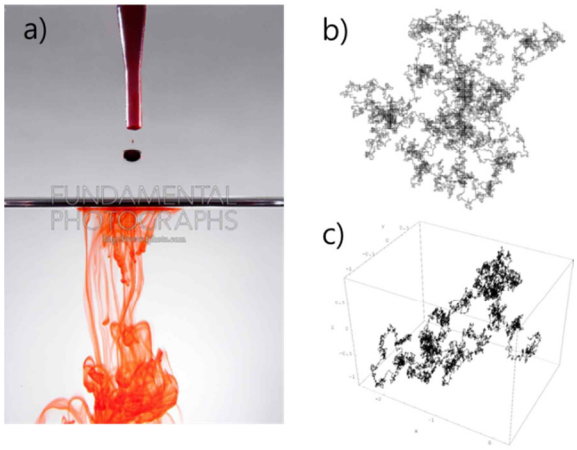

그림 19. a) 잉크 분자가 물 속에서 브라운 운동 하는 모습[9], b) 2차원에서의 랜덤 워크[10], c) 3차원에서의 랜덤 워크[10]

우리는 이러한 랜덤 워크 개념을 DPN의 잉크 확산 모형에 도입하였다. 즉, 탐침에서 떨어진 잉크 분자가 기판에 도달했을 때 잉크 분자가 이동하는 과정을 랜덤 워크 방법을 이용하여 구현하였다. 그림 5는 본 연구에서 적용된 랜덤 워크 방법의 개념을 간단하게 나타낸다. 잉크 분자가 오직 2차원 상의 동서남북 네 방향으로만 이동할 수 있다고 가정할 경우, 탐침에서 기판으로 떨어진 잉크 분자는 자기가 움직일 방향을 무작위(Randomly)로 결정하며, 이 때 각 방향으로 움직일 확률은 25%로 동일하다 [그림 5의 왼쪽]. 만약 이 때 기존에 기판 위에 존재하던 잉크 분자를 밀면, 밀쳐진 잉크 분자는 나머지 세 방향으로만 이동할 수 있으며 그 확률은 33.3%이다 [그림 5의 오른쪽].

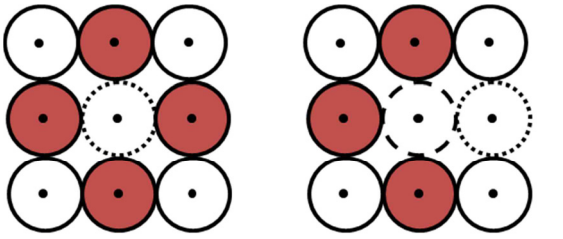

그림 20. 본 연구에 적용된 랜덤 워크 개념 모식도.

잉크 분자가 경우에 따라서 이동할 수 방법을 나타낸다.

Hopping down 모형과 Serial pushing 모형 외에도 다양한 잉크 확산 과정을 알아보기 위하여 Serial pushing 모형에 단일 밀림 길이(N_d)라는 개념을 추가하고 그 영향을 알아본다. 단일 밀림 길이란 탐침에서 기판으로 떨어진 잉크 분자가 기존의 기판 위에 있던 잉크 분자를 밀어내는 정도를 나타낸 변수이다. 탐침에서 떨어진 잉크 분자가 기존에 있던 잉크 분자를 밀면 밀쳐진 잉크 분자는 그가 움직일 방향을 무작위로 결정하고 움직인다. 그리고 같은 방향으로 N_d-1번의 연속적인 밀림이 일어나고, N_d+1번째에 있는 잉크 분자는 또 새로운 방향을 무작위로 결정하고, 다시 N_d-1번의 연속적인 밀림이 일어나는 것이다.

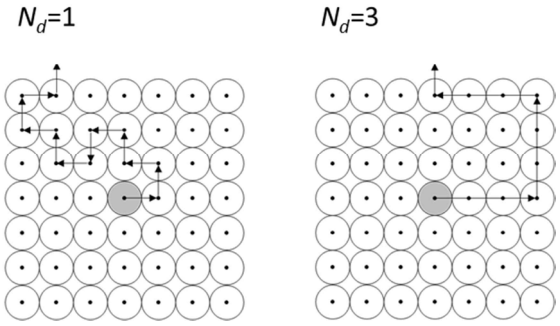

그림 21. 단일 밀림 길이 모식도.
(왼쪽) N_d=1 (오른쪽) N_d=3

간단히 말하면, N_d 는 초기에 한 잉크 분자가 무작위로 움직일 방향을 결정하고 난 뒤 같은 방향으로 밀쳐지는 잉크 분자들의 개수를 나타낸다 [그림 6].

결론 및 토의

먼저 Hopping down 모형과 Serial pushing 모형에서 잉크 분자가 AFM 탐침에서 기판으로 떨어지는 속도가 박막 성장에 미치는 영향을 알아보았다. 그림 7과 8은 각각 Hopping down 모형과 Serial pushing 모형에서 잉크가 떨어지는 속도에 따른 박막 변화를 나타낸 것이다. 여기서 잉크가 떨어지는 속도를 fast, moderate, slow 총 3단계로 구분하였다. 잉크가 떨어지는 속도의 비는 4:2:1이다.

이 때, 잉크가 떨어지는 속도에 의한 영향만을 알아보기 위하여 AFM 탐침 크기와 한번에 떨어지는 잉크 분자의 개수는 각각 4와 5로 고정하고, 다른 변수는 모두 고정한 상태에서 시뮬레이션을 수행하였다. 같은 시간이 흐른 뒤 박막 성장 결과를 비교한 것이기 때문에, 잉크가 떨어지는 속도에 따라 최종적으로 떨어진 잉크 분자의 개수는 차이가 있다. 잉크 분자 개수의 비는 잉크가 떨어진 속도의 비와 일치한다.

이론 및 계산방법에서 언급한 것과 같이 Serial pushing 모형에 비해 Hopping down 모형일 때 잉크 분자들이 더 높은 층을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 Hopping down 모형에서는 잉크 분자와 기판 사이의 인력이 강하여 새로 떨어진 분자가 기판 위에 있는 분자를 밀어내지 못하고 기존에 형성된 박막의 가장자리까지 움직인 후에 떨어져(hop) 기판과 결합하기 때문이다. 반면 Serial pushing 모형에서는 잉크 분자와 기판 사이의 인력이 약해 새로 떨어진 분자가 원래 있던 분자들을 쉽게 밀어내면서 확산하기 때문에 잉크 분자가 쌓이는 경우가 드물다. 하지만 시간이 충분히 흐른다면 두 모형 모두 최종적으로 형성된 박막 높이가 비슷할 것이라 예상할 수 있다. 하지만 그 확산 속도는 확연한 차이가 있음을 알 수 있다.

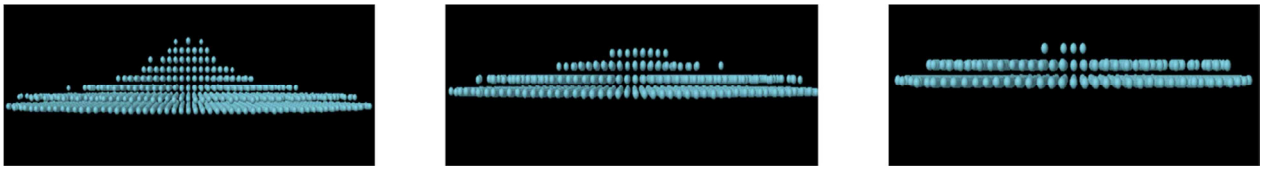

그림 22. Hopping down 모형에서 잉크가 떨어지는 속도에 따른 패턴 변화.
속도는 왼쪽부터 fast, moderate, slow 순서이다.

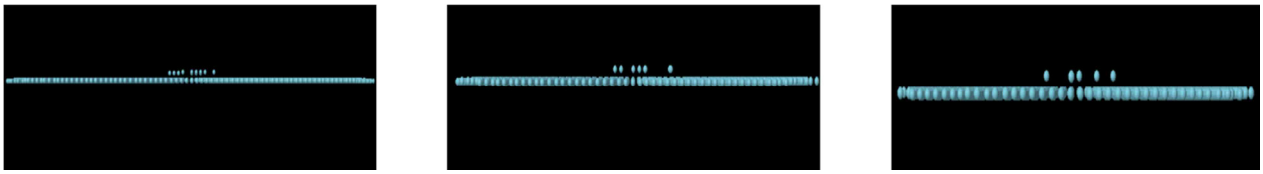

그림 23. Serial pushing 모형에서 잉크가 떨어지는 속도에 따른 패턴 변화.
속도는 왼쪽부터 fast, moderate, slow 순서이다.

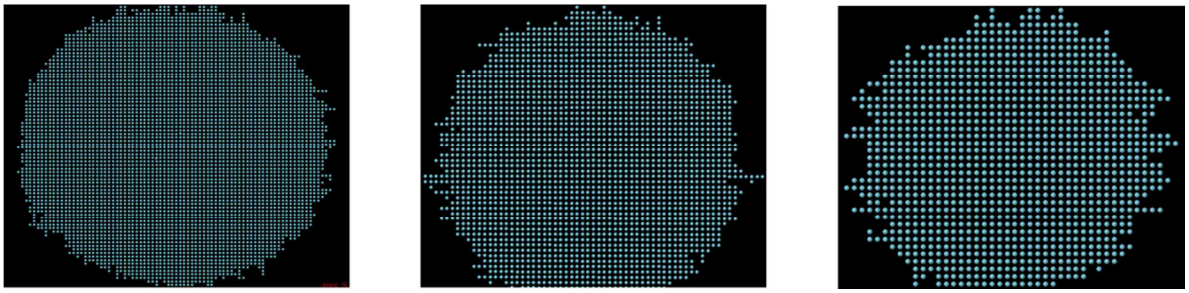

그림 24. N_d=5일 때 박막 구조. 속도는 왼쪽부터 fast, moderate, slow 순서이다.

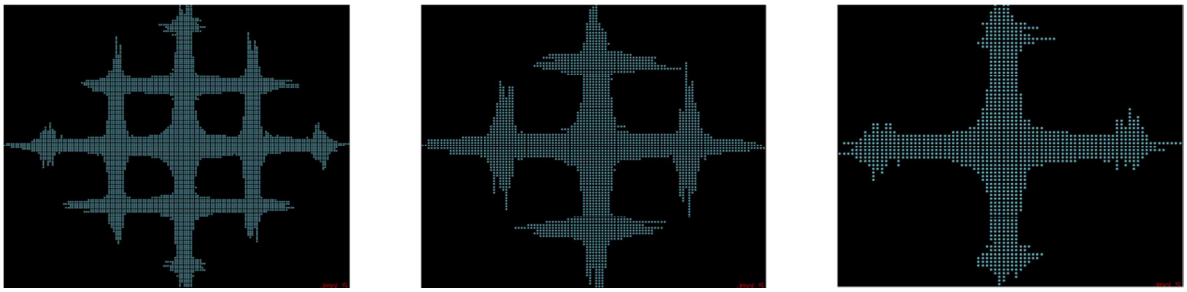

그림 25. N_d=30일 때 DPN의 패턴구조. 속도는 왼쪽부터 fast, moderate, slow 순서이다.

우리는 Serial pushing 모형에 N_d 값을 추가적으로 고려한 모형을 사용하여 N_d 값에 따른 박막 성장 특성을 알아보았다. 그림 9와 10은 N_d 값이 5일 때와 30일 때 잉크가 떨어지는 속도에 따른 최종 박막을 비교한 것이다.

N_d 값이 더 클수록, 잉크 분자가 떨어지는 속도가 빠를수록, 패턴의 모양이 가지 형태에 가깝게 나타난 것을 확인할 수 있었는데, 이는 단위 시간 당 이동 거리가 크기 때문에 가지 형태의 구조를 보이는 것으로 예상된다. 반면 N_d가 5일 경우, 떨어지는 잉크 분자 개수가 증가할수록(잉크 분자 속도가 빠를수록) 원형에 가까운 형태를 보인다 [그림 9]. 충분히 긴 시간 동안 박막을 성장시킨다면 N_d가 큰 값을 갖더라도 원형의 박막 특성을 보일 것이라 생각한다.

결론

우리는 에디슨 계산화학 웹사이트에 업로드된 "격자 랜덤워크 모형에 기반한 표면 박막 성장 시뮬레이션 프로그램"을 이용하여 DPN에서 잉크가 떨어지는 속도와 잉크 분자와 기판

사이의 결합력이 박막 성장에 미치는 영향을 알아보았다.

잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 강할수록 잉크 분자 박막은 좁은 영역에서 형성되며 그 정도는 잉크가 떨어지는 속도가 클수록 높게 나타났다. 반면, 잉크 분자와 기판 사이의 결합력이 약한 경우, 박막이 넓게 퍼지는 것을 확인하였다.

또한 우리는 단일 밀림 길이라는 새로운 개념을 도입하여 패턴의 모양이 원형에서 연속적인 가지 구조로 형성될 수 있는 것을 확인하였다. 이는 단위 시간 당 잉크분자의 이동거리가 크기 때문이라 예상할 수 있다. 단일 밀림 길이 값이 클수록, 잉크가 떨어지는 속도가 높을수록, 박막은 기존의 원형보다 가지 형태로 나타났다.

우리가 직접 눈으로 보기 힘든 미시계를 설명하기 위해서는 시뮬레이션을 통한 연구가 반드시 필요하다. 본 연구에서 랜덤 워크 방법을 사용해 복잡한 분자들의 거동을 보다 단순화시켜 구현하였다. 추후 잉크 분자와 기판 사이의 결합력 뿐만 아니라, 잉크 분자 사이의 결합력을 고려한 잉크 확산 모형을 제안하고 시뮬레이션을 진행할 계획이다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. NRF-2012-M3C1A6035357)

참고문헌

1. Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *283*, 661.
2. Mirkin, C. A. *ACS Nano* **2007**, 1, 79.
3. Salaita, K.; Wang, Y.; Mirkin, C. A. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 145.
4. Shin, Y. H.; Yun. S. H.; Pyo, S. H.; Lim. Y. S.; Yoon, H. J.; Kim, K. H.; Moon, S. K.; Lee. S. W.; Park. Y. G.; Chang, S. I.; Kim, K. M.; Lim, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9689.
5. Kim, J.; Shin, Y. H.; Yun, S. H.; Choi, D. S.; Nam, J. H.; Kim, S. R.; Moon, S. K.; Chung, B. H.; Lee, J. H.; Kim, J. H.; Kim, K. Y.; Kim, K. M.; Lim, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16500.
6. Jang, J.; Hong, S.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2721.
7. Jang, J.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A. *Phys. Rev. Lett.* 2003, *90*, 156104.
8. Lee, N. K.; Hong, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114711.
9. http://fphoto.photoshelter.com
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Random_walk