

상분리 다공 구조 형성에 대한 3차원적 컴퓨터 모델링

김동욱 · 변지영^a · 차필령*

국민대학교 신소재공학부, ^a한국과학기술연구원

3D Computer Modeling on Phase Separated Porous Structure

Dong-Uk Kim, Ji Young Byun^a and Pil-Ryung Cha*

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

^aFunctional Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received March 4, 2011; Revised March 23, 2011; Accepted April 6, 2011)

Abstract We developed a 3D simulation model of microstructure evolution of vertically aligned porous structure due to phase separation during film growth. The model proves its validity by reproducing the results of previous researches which are topological features of the microstructures and effects of varied processing parameters. The model will be extended by including bulk diffusion effect and elastic effect.

Keywords : Porous structure, Phase separation, 3D simulation

1. 서 론

다공성 수직 배열구조는 자기메모리[1, 2], 나노와이어 제작을 위한 템플릿, 잠재적으로는 센서용 재료 [3, 4]로 각광을 받고 있다. 수직 배열 다공구조는 주로 양극산화 알루미늄에서 주로 얻어지거나, Al-Si, Al-Ge 등의 이원공정(binary eutectic)계의 박막 성장 시 상 분리 후 선택적 에칭에 의한 방법[5-7]으로 얻어진다.

특히 박막 성장 시 상 분리에 의한 다공구조 발현은 간단한 제작 공정에 비해 높은 기공 밀도를 얻을 수 있기에 주목을 받았으며, 미세조직의 발생 원리에 대한 이론적 접근과 컴퓨터 모델링 또한 이루어졌다 [6, 8-10]. Atzmon *et al.*[8]은 부피 확산이 표면확산에 비해 현저히 느린 조건으로 가정하여, 표면확산이 지배적으로 작용하는 frozen bulk approximation을 도입하여 이론적 연구를 수행하였고, 이 연구를 기초로 이후 몬테카를로 시뮬레이션[9, 10]과 연속체 모델링[6, 11]이 수행되었다. 모두 2차원적 계산을 통해 이루어졌다.

기존의 이론/모델링 연구는 두 가지 공정변수인 박막성장속도, 증착 유속의 조성에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 증착 유속의 조성에 따라 세 가지 종류의 미세조직이 얻어지는데, 1. 상분리가 발생하지 않은 미세조직, 2. 원기둥 형태의 상분리 미세조직, 3. 전형적인 스피노달 분해 패턴의 수직 배열 구조가 얻어졌다. 증착 유속이 공정(eutectic) 조성과 유사한 조건으로 주어질 경우 2에 해당하는 미세조직이 얻어지며, 그것으로부터 충분히 벗어난 조성에서는 1 또는 3의 미세조직이 얻어진다. 박막 성장속도가 증가함에 따라서 원기둥 형태의 상분리 영역의 직경과, 원기둥 사이의 간격이 감소하는 경향이 밝혀졌다.

박막 성장 시 상분리에 의한 다공구조는 부피확산과 응력효과 등 3차원적 효과들이 추가될 시 더욱 다양한 형태의 미세조직을 얻을 수 있을 것으로 기대되나, 아직 3차원적 모델링은 수행되지 않았다. 본 연구에서는 3차원적 시뮬레이션 모델을 개발하고, 기존 연구의 결과들을 재생성 하여 모델의 정당성을 보인다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-910-4656; E-mail : cprdream@kookmin.ac.kr]

2. 상장모델(Phase field model)

박막 성장 과정은 기상/고상 간의 상변태로 다뤄질 수 있다. 이 과정을 모사하기 위해 상장모델[12]이 도입되었다. 상장모델은 상을 나타내는 가상의 변수를 도입하여 그것의 연속적 분포의 변화로써 상변태 현상을 정확히 모사하는 모델이다. 본 연구에서 상장 변수의 분포는 고상의 경우 1값을 가지고, 기상의 경우 0을 가지며, 고상/기상 계면은 0과 1사이로, 연속적이고 부드럽게 증가하는 분포를 가진다. 박막성장 과정은 고상의 박막이 일정한 성장속도로 자라는 상황으로써 설정되었다. 이 경우 상장변수 ϕ 에 대한 지배방정식은 식 (1)과 같이 주어진다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_\phi [\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - w_\phi g'(\phi)] \quad (1)$$

여기서 $g'(\phi) = \partial g(\phi)/\partial \phi = 2\phi(1-\phi)(1-2\phi-\alpha)$ 이며, α 는 박막 성장 구동력 인자로서 박막성장속도 v 와 $\alpha = v/\sqrt{2\varepsilon^2 w_\phi}$ 의 관계로 연관된다. M_ϕ , ε 와 w_ϕ 는 시뮬레이션 인자이다.

상분리 현상을 모사하기 위해 확산방정식이 도입되었다. 이원공정계의 고상에서의 확산과정을 도입하기 위해 Cahn-Hilliard 방정식[13]의 수정된 형태를 사용했다. Cahn-Hilliard 방정식의 원형에 기상에서 고상 표면으로 흡착되는 원자들의 유속과 고상표면에서 고상내부로 흡착되는 원자들의 유속이 고려되었다. 고상 내부의 확산계수가 표면의 확산계수보다 매우 작다는 근사를 이용하여 고상 표면에서의 확산만을 다루도록 수정되어 식 (2)과 같이 주어진다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot M_c(\phi) \left[\nabla \frac{\delta F}{\delta C} - \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta C} \cdot \mathbf{p} \right) \right] + C_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2)$$

여기서 $F = \int_{\Omega} f(\phi, C) d\Omega$ 는 자유에너지 범함수이고, 피적분 범함수는 자유에너지 밀도로 식 (3)로 주어진다.

$$f(\phi, C) = w_\phi g(\phi) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2 + w_c f_c(C) + \frac{\beta^2}{2} |\nabla C|^2 \quad (3)$$

그리고 $g(\phi) = \phi(1-\phi)^2$, $f_c(C) = (C-C_{e,x})^2(C-C_{e,y})^2$ 는 각각 상장변수와 농도변수에 대한 쌍 우물 포텐셜 범함수이며, 농도변수에 대한 쌍 우물 포텐셜 범함수는 두 농도 $C=C_{e,x}$ 과 $C=C_{e,y}$ 에서 최소를 갖게 설정이 되었다. $M_c(\phi) = 4M_0\phi(1-\phi)$ 는 원자이동도 함수로, 원자 확산이 고상/기상 계면에서만 발생하는 것을 나타낸다. M_ϕ , w_c 와 β 는 시뮬레이션 인

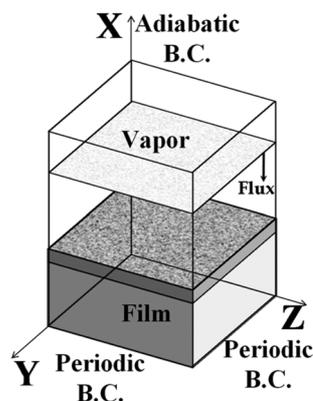


Fig. 1. Schematic figure for the simulation system.

자이다. $\mathbf{p} = \nabla \phi / |\nabla \phi|$ 는 박막표면에서 박막 내부를 향하는 방향을 가지는 단위벡터이다.

그림 1은 시뮬레이션 계에 대한 개요도 이다. 시뮬레이션은 입방체의 가상의 상자 안에서 이루어졌으며 좌표계는 데카르트 직교좌표계를 사용하였다. 박막은 X방향으로 성장하는 것으로 설정되었다.

경계조건으로는 Y, Z 방향에 대해 주기경계조건이 주어졌고, X방향에 대해 단열경계조건이 주어졌다. 즉 시뮬레이션 상자 표면의 모든 분포의 X에 대한 변화율은 0으로 설정이 되었다. 초기조건으로서 상자 내부에 상장변수와 농도분포가 주어졌다. $X = 1$ 면으로부터 $X = 7$ 면에 걸쳐 상장변수는 1, 농도는 C_0 로 설정되었으며 그 외 영역은 상장변수는 0, 농도는 $C_0 + \Delta C$ 로 설정되었다. ΔC 는 -0.2에서 0.2 사이의 값을 가지는 농도 섭동이다. 고상과 기상의 계면영역에 상장변수가 부드러운 분포를 이루도록 1000회의 예비계산을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

시뮬레이션은 유한차분법을 이용해 식 (1)과 식 (2)의 해를 구함으로써 이루어졌고, 유한차분의 적분 방법은 Euler 방법을 사용하였다. 사용된 차분점 수는 $80 \times 80 \times 80$ 개이며, 차분점 간격 $\Delta l = 10^{-7}$ 이다. 시뮬레이션에 필요한 인자들은, $2\lambda = 6\Delta l$ 의 고상/기상 계면 두께, $M_\phi = 1.0$ 의 상장계면 이동도, $M_0 = 10^{-8}$ 의 원자 이동도, $C_{e,x} = 0.2$, $C_{e,y} = 0.8$ 의 평형농도, $w_c = 10^3$ 의 농도분리 에너지 장벽, $\beta^2 = 18(\sigma \times 10^{-5})^2/w_c$ 의 농도분포 구배에너지 인자, $\varepsilon^2 = 3\lambda\sigma$ 의 상장변수 분

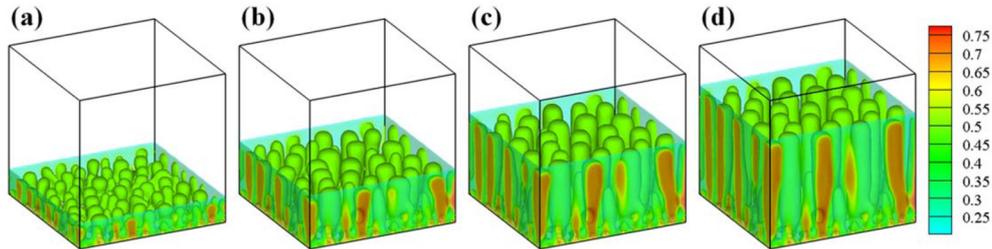


Fig. 2. Temporal evolution of the system; $v = 2.0$, $C_0 = 0.5$: Snap shots are obtained at (a) $t = 100000\Delta t$, (b) $t = 300000\Delta t$, (c) $t = 500000\Delta t$ and (d) $t = 700000\Delta t$.

포 구배에너지 인자, $w_\phi = 6\sigma/\lambda$ 의 고상/기상 상변태 에너지 장벽으로 설정되었다. 유한차분법에서 사용되는 단위시간차분 $\Delta t = 0.01 \times (\Delta l)^2 / (2M_0 w_C)$ 으로 정하였다. 박막 성장 속도 v 와 증착유속의 조성 C_0 는 공정변수로, 조작 $3\lambda\sigma$ 가능한 인자로 남겨두었다.

그림 2는 3차원 시뮬레이션의 대표적인 결과를 나타낸다. 계산 조건은 박막 성장 속도 $v = 2.0$, 증착 유속 조성 $C_0 = 0.5$ 인 경우이다. 그림 2의 표면형상은 $C = 0.5$ 에 해당하는 표면을 시각화하였으며, 그림의 색상은 농도를 표현한다. 박막 표면에서의 확산에 의해 미세조직 형상의 평균 곡률이 감소하는 방향으로 미세조직이 변화한다. 박막 성장 초기에 분리되어 핵 생성된 상들이 구형으로 형성되고, 박막이 성장함에 따라 분리된 상의 선두부의 직경은 점차 증가하여 정상상태에 이르게 된다. 이런 경향은 [9]의 몬테카를로 시뮬레이션과 동일하다.

그림 3은 정상상태에서 증착 유속의 조성에 따른 농도분포의 박막에 단면도이다. 그림 3의 농도분포는 정상상태에 도달한 시점에서 얻은 것이다. 박막 성장 속도는 모든 경우에 대해 $v = 2.0$ 로 고정되었다. $C_0 = 0.3$ 인 경우 농도 분리가 발생하지 않고 초기의 농도를 유지했고, $C_0 = 0.5$ 의 경우는 원기둥 형태의 농도분포를 확인할 수 있었다. $C_0 = 0.7$ 의 경우는 잘 알려진 스피노달 분해 패턴을 얻었다.

이 결과는 몬테카를로 시뮬레이션들의 미세조직 발달과는 다른 경향을 나타낸다[9, 10]. 몬테카를로 시뮬레이션의 경우 $C_0 = 0.5$ 인 경우부터 전형적인 스피노달 패턴이 얻어지며, 분리된 상들은 양적 균형을 이룬다. 그러나 그림 3의 결과는 마치 $C_0 > 0$ 에서 이러한 균형이 이뤄질 것으로 짐작된다. 즉 상분리의 대칭 조성이 공정(eutectic)조성으로부터 벗어났다. 이런 차이가 발생하는 이유는 농도 분포의 구배 에너

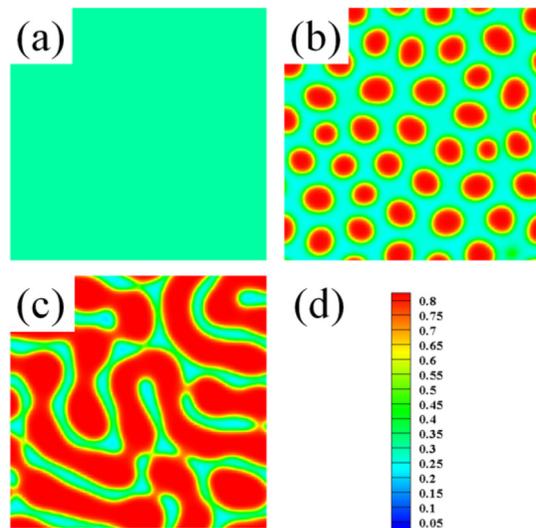


Fig. 3. For $v = 2.0$, X-direction cross sectional image of composition distribution at steady state for (a) $C_0 = 0.3$, (b) $C_0 = 0.5$ and (c) $C_0 = 0.7$. (d) is a contour level for the figs.

지 효과로 설명할 수 있다. 상분리가 발생하기 위해서는 상분리의 구동력이, 상분리에 의해 발생하는 농도구배에너지, 즉 계면에너지를 충분히 극복할 수 있을 만큼 제공되어야 한다. 이런 관점에서 고려한다면 $C_0 = 0.5$ 인 경우에 전형적인 스피노달 패턴이 발생하지 않음은 자연스럽게 이해된다. 이 효과는 이론적 접근을 시도한 [8]에서도 언급되었다. 뿐만 아니라 Al-Si계의 상분리 실험을 통한 결과[5의 Fig. 3]에서 또한 그림 3의 결과와 같은 비대칭적 결과를 확인할 수 있다.

그림 4는 박막 성장 속도에 따른 농도 분포 변화를 나타낸 그림이다. 증착유속의 농도 $C_0 = 0.5$ 로 고정되었다. 박막 성장 속도가 빠를수록 분리된 상의 영역의 직경과 간격이 감소하는 것을 확인할 수 있

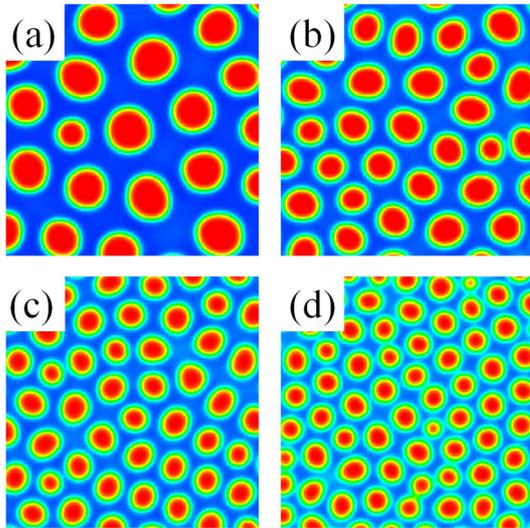


Fig. 4. Composition distribution at fixed flux composition, $v = 0.5$ with varying film growth rate: (a) $v = 1.0$, (b) $v = 2.0$, (c) $v = 3.0$ and (d) $v = 4.0$.

다. 박막 성장 속도가 빠를수록 확산에 허용되는 시간이 짧아져 결국 작은 확산 거리를 가질 수 밖에 없기 때문이다. 기존에 수행된 연구와도 잘 맞아떨어지는 경향이다[5, 8, 9].

4. 결 론

박막 성장과정에서 표면확산에 의한 상분리를 발생시키는 계에 대한 3차원 시뮬레이션 모델을 개발하였다. 두 가지 공정변수인 박막 성장 속도 v 와 증착 유속 조성 C_0 에 따른 농도 분포를 조사한 결과, 증착유속 조성에 따라 크게 세 가지 미세조직, 즉 상분리가 발생하지 않은 조직, 원기둥 형태의 미세조직, 전형적인 스피노달 패턴의 미세조직을 얻었다. 또한 박막 성장 속도가 커짐에 따라 분리된 상 영역의 직경과 상 간 간격이 감소함을 확인할 수 있었다. 즉 기존의 연구에서 밝혀진 사항들을 잘 묘사하는 시물

레이션 모델이 개발되었음이 확인된다. 본 연구에서 개발된 모델은 부피확산에 대한 영향과 상간 불일치 변형률에 의한 탄성 효과를 고려할 수 있도록 확장되어 미세조직 제어 방법에 대한 연구로 발전될 것이다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지식경제 기술혁신사업 09010020, “조성/구조 제어에 의한 고기능 다공성 금속 소재 기술” 사업의 자금을 지원 받아 수행되었음.

참고문헌

- [1] N. Yasui, A. Imada and T. Den: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 3347.
- [2] T. Thurn-Albrecht et al.: Science, **290** (2000) 2126.
- [3] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber: Science, **293** (2001) 1289.
- [4] M. Bal, A. Ursache, M. T. Tuominen, J. T. Goldbach, and T. P. Russell: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 3479.
- [5] K. Fukutani, K. Tanji, T. Motoi and T. Den: Adv. Mater., **16** (2004) 1456.
- [6] K. Fukutani, Y. Ishida, K. Tanji and T. Den: Thin Solid Films, **515** (2007) 4629.
- [7] N. Yasui, R. Horie, Y. Ohashi, K. Tanji and T. Den: Adv. Mater., **19** (2007) 2797.
- [8] M. Atzmon, D. A. Kessler and D. J. Srolovitz: J. Appl. Phys., **72** (1992) 442.
- [9] C. D. Adams and D. J. Srolovitz: J. Appl. Phys., **74** (1993) 1707.
- [10] J. Otomo, R. Kurokawa, H. Takahashi and H. Nagamoto: Vacuum, **81** (2007) 1003.
- [11] K. Fukutani, K. Tanji, T. Saito and T. Den: J. Appl. Phys., **98** (2005) 033507.
- [12] N. Moelans, B. Blanpain and P. Wollants: Calphad, **32** (2008) 268.
- [13] J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., **31** (1959) 688.