



## 공학석사 학위논문

# IAAL을 이용한 나노입자 패터닝 기술의 3 차원 수치해석

# Three-dimensional Numerical Solution of Nanoparticle Patterning Technology via Ion Assisted Aerosol Lithography

2021년 8월

## 서울대학교 대학원

기계항공공학부

## 김광영

# IAAL을 이용한 나노입자 패터닝 기술의 3 차원 수치해석

Three-dimensional Numerical Solution of Nanoparticle Patterning Technology via Ion Assisted Aerosol Lithography

지도교수 최 만 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2021년 4월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

김 광 영

김광영의 공학석사 학위논문을 인준함

2021년 6월

위 원	장	고승환
부위원	장	최 만 수
위	원	이 윤 석

# IAAL을 이용한 나노입자 패터닝 기술의 3 차원 수치해석

서울대학교 공과대학원

기계항공공학부

김광영

## Abstract

본 연구에서는 다양한 패터닝 기술이 고안된 현재의 IAAL 에 알맞은 3 차원 시뮬레이션을 구현하고 그 가능성을 확인하였다. 실험조건을 바탕으로 3 차원 푸아송방정식 솔버를 이용해 등간격 격자메쉬의 전기장 그리고 정전기 나노렌즈를 3 차원 수치해석 하였고, 이를 가시화하였다. 계산된 전기장을 바탕으로 랑주뱅 방정식을 4차 룽게-쿠타 방법으로 3차원 수치해석하여 나노입자 의 궤적을 예측하였다. 또한 활성영역에 도달한 나노입자를 On-lattice 방법으로 증착하여 3 차원 수치해석을 이용해 IAAL 을 이용한 나노입자 패터닝 기술을 3 차원 구현하였다. 이는 10nm의 등간격 격자메쉬에 대해 기존 2 차원 단면 시뮬레이션과 비교되었으며, 증착초기에 가우스 분포를 따르는 구조물의 스텀프 형성과 이후의 팁 형성 그리고 해상도, 구조물 다공성 측면에서 실제 실험결과에 근사한 경향이 나타남을 보였다.

### 주요어 : IAAL, 3 차원 수치해석, 푸아송방정식, 랑주뱅방정식,

4차 룽게-쿠타 방법, On-lattice 격자메쉬

학 번:2019-23954

# Contents

i
i
7
i
i
l
Ĺ
3
l
Ĺ
3
3
Ĺ
5
5
)
l
Ĺ
Ĺ
5
)
5

References	48
Abstract(in English)	50

## **List of Figures**

**Figure 1.1.** Schematic illustration of IAAL[1,4]. a) Experimental setup(spark-discharge and deposition chamber). b) Spark-discharge setup. c) Spark-discharge circuitry. d) Unagglomerated nanoparticle generation. e) Electrostatic nano-lens.

**Figure 1.2.** Multifurcation mode[4]. a) SEM images for distances of patterns( $d_1 = 3.5$ , d = 3.5, 7, and 14µm. scale bar: 5µm) and super-position of these electrostatic nano-lens(COMSOL). b) Time-dependent growth assembly for tri-furcated pattern(scale bar: 2µm).

**Figure 1.3.** Parallel writing and printing mode[6]. The representative SEM images of writing and printing mode are shown. Circle wall for writing mode; scale bar:  $20\mu m$ ,  $2\mu m$ (inset). Helix for printing mode; scale bar:  $10\mu m$ ,  $1\mu m$ (inset).

**Figure 1.4.** 2D IAAL cross-sectional simulation and its numerical solution by calculation of microscopic motion[3-6]. a) Patterned dielectric layer on substrate. b) Multifurcation mode. c) Printing mode.

**Figure 2.1.** Flow chart of 3D nanoparticle patterning via IAAL and its numerical solution.

**Figure 2.2.** Voltage drop difference along the vertically center line of 2D IAAL experimental geometry between electrostatic nano-lens area and parallel equi-potential area(COMSOL).

**Figure 2.3.** 3D microscopic geometry, one of the parallel patterns[3], on Cartesian coordinates and its 'magnified' structured mesh grid; scale bar: 1.5µm(inset, validation case).

**Figure 2.4.** Comparison of on-lattice and off-lattice particle accumulation model[11,16]. a) On-lattice model and its active region.

b) Off-lattice model and its active region. c) On-lattice accumulation.

d) Off-lattice accumulation.

**Figure 2.5.** 3D cube domain via structured mesh on Cartesian coordinates for Poisson equation solver.

**Figure 2.6.** Schematic illustration of Langevin's equation to explain the microscopic motion along nanoparticle trajectory of IAAL.

Figure 3.1. Convergence of 3D Poisson equation solver for different mesh density. a) Commercial software(COMSOL), converged. b) 100nm structured mesh, unconverged. c) 50nm structured mesh, converged. d) 20nm structured mesh, converged.

**Figure 3.2.** Voltage drop along the vertically center line of 3D Poisson equation solver between In-house MATLAB(black-line, 20nm mesh) and commercial software COMSOL(red-line, fine mesh).

Figure 3.3. Cross-sectional electric field and equi-potential line based on 3D Poisson equation solver; 20nm structured mesh and y = 0plane. **Figure 3.4.** 3D time-dependent 10nm copper single particle trajectory simulation. The particle size is 'magnified' to 20nm for visual convenience. a) Initialization. b) Middle of time. c) Before the particle enter the electrostatic nano-lens area. d) After the particle enter the electrostatic nano-lens area.

**Figure 3.5.** 3D on-lattice particle accumulation simulation. a) Initial stump growth and its side view; Gaussian profile of deposition(inset, magnified). b) Nanoparticle assembly growth along electrostatic nanolens field line and its side view.

**Figure 3.6.** Comparison of 2D IAAL cross-sectional simulation and 3D rendered simulation.

**Figure 3.7.** Comparison of 3D IAAL nano-structure between experiment(scale bar: 1.5µm) and 3D rendered simulation.

# List of Tables

 Table 4.1. Comparison of experimental results, 2D and 3D IAAL
 simulation.

# Nomenclature

$A_H$	Hamaker constant
$A_{H,pgp}$	Hamaker constant between particles in carrier gas
$A_{H,pgs}$	Hamaker constant between particle and substrate in
	carrier gas
A <sub>H,sgs</sub>	Hamaker constant of substrate in carrier gas
С	Courant number
C <sub>C</sub>	Cunningham correction factor
D <sub>C</sub>	Characteristic length [m]
D <sub>CC</sub>	Distance between centers of two particles [m]
D <sub>CS</sub>	Distance between center of particle and substrate [m]
$d_p$	Diameter of particle [m]
$\Delta d$	Volume to surface ratio(unit cell) [m]
Ε	Electirc field [V/m]
F	Total force of Langevin's equation [N]
$\mathbf{F}_B$	Brownian force [N]
$\mathbf{F}_{C}$	Coulomb force [N]
$\mathbf{F}_D$	Drag force [N]
$\mathbf{F}_{Di}$	Dipole force [N]
$\mathbf{F}_{Im}$	Image force [N]
$\mathbf{F}_{vdW}$	Van der Waals force [N]
f	Total force per unit mass of Langevin's equation [N/kg]
f	Friction coefficient

Κ	Clausius-Mossotti function $[9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}]$	
k <sub>B</sub>	The Boltzmann constant $[1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}]$	
$m_p$	Mass of particle [kg]	
n	Normal vector perpendicular to substrate	
р	Position of particle [m]	
<b>p</b> <sub>eff</sub>	Effective electric dipole moment $[C \cdot m]$	
$\mathbf{p}^t$	Position of particle for arbitrary time [m]	
$\mathbf{p}^{t+\Delta t}$	Position of particle after time step [m]	
q	Magnitude of particle charge [C]	
q'	Magnitude of image charge [C]	
r	Directional normal vector from incoming to deposited	
	particle	
S	Stopping distance [m]	
Stk	Stokes number	
S <sub>Unit Cell</sub>	Surface(unit cell) [m <sup>2</sup> ]	
Т	Temperature [K]	
t	Arbitrary time [s]	
$\Delta t$	Time step for iteration of simulation [s]	
V	Voltage [V]	
V <sub>Unit Cell</sub>	Volume(unit cell) [m <sup>3</sup> ]	
v	Velocity of particle corresponding to $\mathbf{p}$ [m/s]	
$\mathbf{v}_g$	Carrier gas velocity [m/s]	
<b>v</b> <sub>initial</sub>	Initial velocity of particle [m/s]	
$\mathbf{v}_p$	Velocity of particle [m/s]	

$\mathbf{v}^t$	Velocity of particle for arbitrary time [m/s]
$\mathbf{v}^{t+\Delta t}$	Velocity of particle after time step [m/s]
$\Delta \mathbf{v}_1$	Interpolation value at beginning of interval [m/s]
$\Delta \mathbf{v}_2$	Interpolation value at first mid-point [m/s]
$\Delta \mathbf{v}_3$	Interpolation value at second mid-point [m/s]
$\Delta \mathbf{v}_4$	Interpolation value at end of interval [m/s]
$\Delta x$	Distance to <i>x</i> between cells [m]
$\Delta y$	Distance to <i>y</i> between cells [m]
Ζ	Electrical mobility $[m^2/V \cdot s]$
$\Delta z$	Distance to z between cells [m]
$\varepsilon_0$	Permittivity of free space [ $8.854 \times 10^{-12}$ F/m]
$\mathcal{E}_{g}$	Relative dielectric constants of carrier gas
$\varepsilon_p$	Relative dielectric constants of particle
E <sub>r</sub>	Relative dielectric constants of dielectric layer
$\mathcal{E}_{r,x}$	Relative dielectric constants of dielectric layer to $x$
E <sub>r,y</sub>	Relative dielectric constants of dielectric layer to $y$
E <sub>r,Z</sub>	Relative dielectric constants of dielectric layer to $z$
$\mathcal{E}_{S}$	Relative dielectric constants of substrate
ζ	Zero-mean, unit-variance Gaussian random numbers
μ	Viscosity of carrier gas $[N \cdot s/m^2]$
λ	Mean free path [m]
ρ	Volumetric charge density [C/m <sup>3</sup> ]
τ	Relaxation time [s]

Х

## In 3D Cube Domain

е	East side(unit cell)
w	West side
n	North side
S	South side
f	Front side
b	Back side
E <sub>r,e</sub>	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on east surface(unit cell)
$\varepsilon_{r,w}$	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on west surface
$\varepsilon_{r,n}$	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on north surface
E <sub>r,S</sub>	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on south surface
$\mathcal{E}_{r,f}$	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on front surface
E <sub>r,b</sub>	Interpolated relative dielectric constants of dielectric
	layer on back surface
$V_P$	Voltage of center node(3D cube domain) [V]
$V_E$	Voltage of east node [V]
$V_W$	Voltage of west node [V]
$V_N$	Voltage of north node [V]

$V_S$	Voltage of south node [V]
$V_F$	Voltage of front node [V]
$V_B$	Voltage of back node [V]
δx <sub>e</sub>	Cell length to x of east side(3D cube domain) [m]
$\delta x_w$	Cell length to <i>x</i> of west side [m]
$\delta x_n$	Cell length to <i>y</i> of north side [m]
$\delta x_s$	Cell length to <i>y</i> of south side [m]
$\delta x_f$	Cell length to z of front side [m]
$\delta x_b$	Cell length to <i>z</i> of back side [m]
$a_P$	Coefficient corresponding to voltage of center node
$a_E$	Coefficient corresponding to voltage of east node
$a_W$	Coefficient corresponding to voltage of west node
$a_N$	Coefficient corresponding to voltage of north node
$a_S$	Coefficient corresponding to voltage of south node
$a_F$	Coefficient corresponding to voltage of front node
$a_B$	Coefficient corresponding to voltage of back node

### 1.1. Ion Assisted Aerosol Lithography(IAAL)

IAAL은 음(-)전압이 가해진 기판 위에 특정 패턴이 현상된 절연막(dielectric layer)을 증착하고, 절연막 위에 양이온을 적층하여 형성된 '패턴모양을 따라 기판으로 집속되는 왜곡된 등전위선 및 전기장선'을 이용한다[1]. 이를 '정전기 나노렌즈(electrostatic nanolens)'라고 한다. 양(+)하전된 나노입자는 정전기 나노렌즈를 따라 집속되어 기판으로 유도되고, 절연막에 현상된 패턴보다 높은 해상도(resolution)로 기판에 닿으며 양전하를 잃고 증착된다. 따라서, IAAL은 하전된 나노입자의 연속적인 조립을 통해 전기장의 독특한 모양을 따라 3차원의 마이크로·나노 구조물을 형성하는 기술이다(Fig. 1.1). 특히, IAAL은 하전된 나노입자를 효과적으로 증착할 수 있기에 마이크로·나노스케일 특성이 돋보이는 금속나노입자를 이용한 구조물 조립에서 강점이 있다.



**Figure 1.1.** Schematic illustration of IAAL[1,4]. a) Experimental setup(spark-discharge and deposition chamber). b) Spark-discharge setup. c) Spark-discharge circuitry. d) Unagglomerated nanoparticle generation. e) Electrostatic nano-lens.

기존의 금속나노입자를 이용한 구조물 조립은 3차원 구조물의 단면 또는 3차원 화소(voxel)를 증착하는 방법에 따라 레이저 또는 이온빔(ion beam)을 사용한 방법과 노즐(nozzle)을 이용한 방법으로 나눌 수 있다[2], 먼저, 레이저나 이온빔을 이용한 방법으로는 금속나노입자의 전구체(pre-cursor) 역할을 하는 기체를 이용해 초점면(focal plane)에서 증착하거나 투명한 액상에서 금속나노입자를 트랩(optical trapping)하여 증착하는 방법이 있다. 다음으로, 노즐을 통한 방법으로는 금속나노입자를 섞은 잉크를 분사하여 증착하는 잉크젯 방법과 금속을 녹인 액상 (metal salt solution)에서 노즠로부터 액상의 표면을 따라 도금(electroplating)하여 단면을 증착하는 방법이 있다. 또한 노즐에서 기판까지의 전위차가 존재하는 공간에서 노즐로부터 금속나노입자를 섞은 전하를 띈 액적(droplet)을 기판으로 떨궈 전하를 잃고 나노입자가 증착되는 방법도 소개되었다.

위의 기술들과 비교하여 IAAL은 레이저나 이온빔, 노즐 방법에 요구되는 고진공 또는 액상환경이 아닌 상온·상압의 건식환경에서 적용될 수 있다는 점에서 장점이 있다. 나아가 상온 ·상압에서 금속나노입자의 무작위적 브라운 운동(Brownian motion)을 전기장을 이용하여 효과적으로 억제하고 적절히 제어된 정전기 나노렌즈를 통해 나노입자를 집속 및 증착시킬 수 있다. 특히, 정전기 나노렌즈는 레이저 또는 이온빔 방법에서 빛의 파동성에 의한 레일리 한계(Rayleigh limit)와 노즐방법에서

노즐직경에 의한 해상도 한계와 달리 그 한계가 이론적으로 존재하지 않기에, 최적화된 절연막 패턴과 이온구배 그리고 금속나노입자의 제어된 브라운 운동에 따라 3차원 마이크로·나노 구조물의 화소를 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 IAAL을 이용한 구조물 조립방법은 마이크로·나노 구조물의 응용에 있어서 중요한 동일 구조물의 병렬조립에 있어서도 그 가능성을 제시한 바 있다[3].

IAAL은 절연막의 패턴과 그 형태에 따라 다양한 조립방법이 존재한다. Multifurcation 조립방법[4]은 절연막에 현상된 다수의 패턴이 인접함에 따라 각각의 정전기 나노렌즈가 중첩되며 형성된 독특한 전기장선을 따라 각 패턴의 구조물이 상호작용하며 서로를 향해 조립되는 방법이다(Fig. 1.2).

다음으로 기판 위에 증착된 절연막과 현상된 패턴을 활용하는 기존의 기술과 달리, '독립된' 기판과 '홀(hole)패턴이 병렬로 현상되어 있는 절연막이 증착된' 부유형 마스크(floating mask)를 이용한 금속나노입자의 병렬식 3차원 마이크로·나노 구조물 조립방법이 있다[5-6]. 압전(piezoelectric)소자를 이용하여 정밀설계된 스테이지로 구조물의 조립과 동시에 부유형 마스크에 대해 상대적으로 *x*, *y*, *z* 방향으로 기판을 제어한다. 이는 기존의 기판 위에 증착된 절연막의 패턴에 제한되었던 나노구조물의 형태를 탈피하여, 다양한 형태(wall, pillar, helix, overhang structure)로 원하는 위치에서 증착가능하게하여 실질적인 3차원 마이크로·나노

구조물을 실현하였다. 이 기술은 부유형 마스크에 대한 기판의 상대적인 이동속도에 따라 구조물의 조립방법이 Printing과 Writing 조립방법으로 구분된다(Fig. 1.3).



Figure 1.2. Multifurcation mode[4]. a) SEM images for distances of patterns( $d_1 = 3.5$ , d = 3.5, 7, and 14µm. scale bar: 5µm) and super-position of these electrostatic nano-lens(COMSOL). b) Time-dependent growth assembly for tri-furcated pattern(scale bar: 2µm).



Figure 1.3. Parallel writing and printing mode[6]. The representative SEM images of writing and printing mode are shown. Circle wall for writing mode; scale bar:  $20\mu m$ ,  $2\mu m$ (inset). Helix for printing mode; scale bar:  $10\mu m$ ,  $1\mu m$ (inset).

### **1.2.** Objectives for Research

기판에 증착된 절연막 또는 기판과 독립적으로 존재하는 부유형 마스크를 이용한 IAAL은 구조물이 조립되는 과정을 실시간으로 관측하는데 크게 두가지 어려움이 있어왔다. 첫번째는 기판이 부착되는 증착챔버(deposition chamber)의 고전압 환경이 있다. 두번째로는 스파크 방전[7]을 이용해 스파크 챔버(sparkdischarge chamber)의 전극에서 발생한 하전된 금속나노입자 및 '금속나노입자를 에어로졸 형태로 증착챔버 및 정전기 나노렌즈로 전달하는' 하전된 운반기체(carrier gas)가 있다. 즉, IAAL은 마이크로 나노스케일의 간극에서 고전압의 기판으로부터 발생한 전기장과 상온 상압에 분산되어 존재하는 하전된 나노입자와 운반기체의 환경에서 구조물이 조립되기에 일반적인 광학현미경을 통한 실시간 관측이 어렵다.

따라서 다양한 패턴의 절연막으로부터 형성되는 정전기 나노렌즈를 따라 조립되는 금속나노입자의 독특하고 복잡한 형상을 예측하고 분석하기 위한 시뮬레이션의 필요성이 요구되었다. 기존에는 IAAL을 이용한 3차원 구조물 조립과정을 2차원 단면에서 시뮬레이션한바 있다[8]. 2차원 수치해석을 바탕으로 증착된 구조물을 고려하여 '주기적으로' 단면에서의 전기장을 구하고, 금속나노입자의 브라운 운동을 기술하는 선형확률 미분방정식인 랑주뱅방정식(Langevin's equation)[9] 으로부터 금속나노입자의

궤적과 그 증착위치를 해석하였으며, IAAL의 마이크로·나노스케일 운동(microscopic motion)을 기반으로 구조물의 형상을 예측하였다(Fig. 1.4).

최근에는 단순히 기판에 증착된 절연막을 이용한 병렬패턴 기반 조립방법과 Multifurcation 조립방법뿐만 아니라 부유형 마스크를 바탕으로 실질적인 3차원 마이크로 나노 구조물을 실현하게 되면서 이전보다 복잡한 구조물이 가능하게 되었다. Printing과 Writing 조립방법을 이용해 wall, pillar, helix, overhang structure와 같이 하나의 홀패턴에 하나의 구조물이 해당되는 구조물뿐만 아니라, 하나의 홀패턴에서 집속된 전기장선이 여러 구조물로 분배되는 '멀티앵커(multi-anchor)' 구조가 등장하며[6], 더욱 복잡한 형태의 구조물을 실시간 관측하기 위한 방안들이 고민되고 있다.

본 연구의 목적은 기존 2차원 수치해석을 바탕으로한 단면에 한정된 시뮬레이션 한계(computational capability)를 다양한 조립방법이 고안된 현재의 IAAL에 알맞은 3차원 시뮬레이션으로 확장시키며, 다양한 방면에서 그 가능성을 확인함에 있다. 따라서 3차원 수치해석을 통해 구해낸 전기장선을 따라 이동하는 나노입자의 궤적을 계산하는 Particle Trajectory Model과 나노입자의 조립으로 구조물을 형성하기 위한 Particle Accumulation Model을 소개하고, 결과적으로 기존의 2차원 시뮬레이션과 비교하여 동일한 조건에서 개선된 3차원 시뮬레이션으로 확장한다.



**Figure 1.4.** 2D IAAL cross-sectional simulation and its numerical solution by calculation of microscopic motion[3-6]. a) Patterned dielectric layer on substrate. b) Multifurcation mode. c) Printing mode.

### **2.1. Introduction: Calculation Steps and Assumptions**

IAAL의 3차원 수치해석 모델의 진행과정을 순서도(flow chart)를 통해 알기쉽게 도식화하였다(Fig. 2.1).

수치해석 모델을 3차원으로 확장하며 계산의 목표인 전체 기하구조(validation case)의 3차원 행렬을 2차원 선형방정식으로 구축해야하기 때문에 계산에 요구되는 메모리가 비선형적으로 증가한다. 즉, 병렬패턴이 반영된 전체 증착챔버의 스케일로 수치해석하게 되는 경우 계산속도가 급격하게 감소하게 된다. 따라서, 병렬패턴이 반영된 전체 증착챔버의 스케일에 대해 IAAL에 최적화된 자체개발 3차원 푸아송방정식 솔버(3D Poisson equation solver)가 아닌 상용화된 수치해석 소프트웨어 COMSOL을 사용하여 거시적인 경계조건을 구한다. 이로부터 병렬패턴 중 하나의 패턴에 대한 미시적인 경계조건을 구하여 *x*, *y*, *xy* 주기조건을 반영해 수치해석한다.

자체개발된 3차원 푸아송방정식 솔버에 호환되는 기하구조 의 등간격 격자메쉬(structured mesh)를 구성하고, 메쉬로 이루어진 각 셀(cell)에 해당하는 물성값(material property)과 표면전하밀도 (surface charge density)를 할당하여 전기장을 구한다. 수치해석된 전기장 결과값을 바탕으로, 금속나노입자의 브라운 운동을 기술하는 선형확률 미분방정식인 랑주뱅방정식을 해석한다. 랑주뱅방정식은 4차 룽게-쿠타 방법(4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method) [10]으로 해석되며, 나노입자의 궤적을 구하는 Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model이 완성된다. 나노입자가 전기장을 따라 이동하는 동안 전기장이 고정되어 있어 Quasi-static Lagrangian의 수식어가 붙는다.

제적을 따라 이동하며 기판 표면 또는 이미 증착된 구조물 로 접근한 금속나노입자는 '입자가 증착가능한 활성영역(active region)에 실제 증착이 가능한지'에 대해 자체개발된 절차를 통해 판단된다. 본 시뮬레이션에서의 증착방법은 On-lattice 방법[11]으로 병렬패턴 중 하나의 패턴에 대한 기하구조를 나노입자의 크기와 동일한 격자메쉬로 나누고 메쉬로 구성된 하나의 셀에 하나의 나노입자를 할당하며 증착하는 방법이다. 이 때, 나노입자가 증착된 셀 또는 증착된 구조물의 주변 그리고 기판 표면을 활성영역이라 한다.

On-lattice 방법을 통해 증착된 구조물의 활성영역을 반영해 '주기적으로' 3차원 푸아송방정식 솔버를 갱신하고 증착된 구조물을 고려한 등전위선과 전기장을 구하게 된다. 이와 같이 On-lattice Particle Accumulation Model은 Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model과 상호보완적으로 3차원 IAAL 시뮬레이션을 실험을 통해 나타나는 자연현상에 근사시킨다.



**Figure 2.1.** Flow chart of 3D nanoparticle patterning via IAAL and its numerical solution.

시뮬레이션 구현에 요구되는 메모리 및 계산속도를 최적화 하기위해 기본이 되는 가정들이 있다. IAAL을 이용한 증착과정 및 그 구조물은 절연막의 패턴형상 및 표면전하밀도, 기판의 전압 그리고 나노입자의 하전량에 영향을 받는다. 표면전하밀도는 실제 실험과정 중 Kelvin Force Microscopy를 이용해 측정한 값을 이용한다. 또한 Particle Trajectory Model의 고정된 전기장에서 '기판과 마주보는 윗면(top boundary)의 초기 위치·속도 그리고 확률적으로 기대되는 하전가'를 가진 일정한 직경의 금속나노입자 궤적이 계산된다[12]. 초기 위치는 COMSOL로 부터 구해낸 미시적인 기하구조에 대해 평균값 0, 표준편차 1인 가우스 분포의 난수(Gaussian random numbers)로 정해진다. 초기 속도는 하전된 금속나노입자에 대한 Millikan-Fuchs equation으로부터 구해지는 수직방향의 종단속도(terminal velocity)로 가정한다[13].

$$\mathbf{v}_{initial} = Z\mathbf{E} = \frac{qc_c}{3\pi\mu d_p}\mathbf{E}$$
(2.1)

C<sub>C</sub>는 Cunningham correction factor 또는 slip correction factor로, 장(field)을 따라 움직이는 나노입자의 거시적인 운동(macroscopic motion)을 설명하는 스토크스 법칙(Stokes law)을 마이크로· 나노스케일의 운동에 적용하기 위한 보정값이다[13].

$$C_{C} = 1 + \frac{\lambda}{d_{p}} \left[ 2.34 + 1.05 exp\left( -0.39 \frac{d_{p}}{2\lambda} \right) \right]$$
(2.2)

하전된 금속나노입자가 전기장에 의한 전기력뿐만이 아니라 다양한 힘과 상호작용하며 궤적이 계산될 때, 채용되는 시간간격(time step) Δt 는 수치해석의 수렴에 있어 기본적인 'CFL(Courant-Friedrichs-Lewy) condition 또는 Courant number가 1이하의 값을 가지는 것'을 기준으로 한다[14].

$$C = \frac{|\mathbf{v}_p|\Delta t}{\Delta d} \le 1$$
,  $\Delta d = \left(\frac{V}{S}\right)_{Unit Cell}$  (2.3)

Δd는 단위 셀(unit cell)의 부피(V)와 면적(S)의 비로 나타난다. 다음으로, 운반기체의 나노입자에 대한 상대적인 운동 효과 및 하전된 운반기체에 의한 Ion drag 효과는 무시된다. 마이크로・나노스케일의 운동에서 운반기체에 의한 영향은 전기장에 비해 미비하며, Ion drag 효과는 고농도(>10<sup>11</sup>/cm<sup>3</sup>)의 환경에서만 중요해지는 것에 반해 IAAL의 이온농도는 10<sup>5</sup>/cm<sup>3</sup> 스케일이기 때문이다[15].

금속나노입자의 무작위적 브라운 운동에 대한 상온 환경의 가정은 첫번째로 스파크 방전법에 의한 국소적인 플라즈마의 형성으로 전극 근처에서 급격하게 형성된 전극 성분의 과포화 기체가 '단열팽창으로 빠르게 냉각되어 소결(sintering)되며'구형의

금속나노입자로 응집된다는 점, 두번째로 나노스케일의 높은 부피 대비 단면적 조건에서 운반기체에 의해 스파크 챔버에서 증착챔버로 20cm의 거리를 이동하며 충분한 열전달 및 열교환이 이루어진다는 점에 주변의 운반기체와 동일한 상온으로 가정된다. 플라즈마 채널(welding arc)을 통해 발생한 전극 성분의 과포화 기체의 '일반적으로 알려진 냉각속도'는 10<sup>7</sup>K/s로 수 마이크로초 안에 상온으로 냉각되며 구형의 금속나노입자로 소결된다. 본 연구에서 운반기체를 통해 20cm의 거리를 평균 15m/s의 속도로 이동하는 금속나노입자는 실험조건을 고려해 충분한 시간동안 냉각되어 상온으로 가정될 수 있다[7-8].

마지막으로, 증착된 구조물의 활성영역을 반영해 주기적 으로 전기장을 갱신하는 과정에서 '기판과 마주보는 윗면'의 전압 경계조건은 고정된다. 실제 IAAL의 기하구조에서 수직축을 따라 나타나는 전압강하는 정전기 나노렌즈 영역에서 급격하게 일어나며, 이를 벗어난 '기판과 평행한' 등전위면 영역에서는 전압강하가 미비하다(Fig. 2.2).



**Figure 2.2.** Voltage drop difference along the vertically center line of 2D IAAL experimental geometry between electrostatic nano-lens area and parallel equi-potential area(COMSOL).

### **2.2. On-lattice Particle Accumulation Model**

#### 2.2.1. On-lattice Model via Structured Mesh

병렬패턴 중 하나의 패턴에 대한 미시적인 기하구조의 데카르트 좌표계(Cartesian coordinates) x, y, z축을 금속 나노입자의 직경간격으로 등분한 격자메쉬 환경에서 On-lattice 방법의 Particle Accumulation Model이 진행된다(Fig. 2.3).

On-lattice 방법[11]은 등간격 격자메쉬로 이루어진 각 셀에 금속나노입자를 할당하는 방법으로 실제 금속나노입자의 증착 방법에 근사한 Off-lattice 방법[16]과 달리 나노입자의 조립방식에 한계가 분명하다. 하지만 본 연구에서 3차원 푸아송방정식 솔버와 Particle Trajectory Model 그리고 Particle Accumulation Model의 상호보완적인 3차원 시뮬레이션에 적용이 간편하고 계산속도가 빠르며, '입자가 증착가능한 활성영역에 실제 증착이 가능한지'의 자체판단이 빠르고 편리하다(Fig. 2.4).



**Figure 2.3.** 3D microscopic geometry, one of the parallel patterns[3], on Cartesian coordinates and its 'magnified' structured mesh grid; scale bar: 1.5µm(inset, validation case).



Figure 2.4. Comparison of on-lattice and off-lattice particle accumulation model[11,16]. a) On-lattice model and its active region.b) Off-lattice model and its active region. c) On-lattice accumulation.d) Off-lattice accumulation.

#### 2.2.2. 3D Poisson Equation Solver

3차원 푸아송방정식 솔버는 전기장에 대한 발산정리 (divergence theorem)로부터 유도한 전위의 푸아송방정식을 기반으로 한다[17]. 솔버의 목적은 3차원 등간격 격자메쉬에 기반한 3차원 행렬로부터 2차원 비제차(nonhomogeneous) 선형방정식을 구축하고 수치해석함에 있다.

$$\nabla^2(\varepsilon_r V) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{2.4}$$

On-lattice 방법을 통해 증착된 구조물의 활성영역을 반영해 등전위선과 전기장을 계산하기 위해 자체개발된 3차원 푸아송방정식 솔버는 On-lattice 방법과 동일한 등간격 격자 메쉬를 채용하게 된다. 따라서, 전기장에 대한 푸아송방정식을 데카르트 좌표계에 대해 풀어낸다.

풀어낸 식을 3차원 수치해석에 적용하기 위해, 금속나노 입자 직경의 등간격 격자메쉬에서 '기본 격자단위에 대한 8개 셀'로 이루어진 3차원 정육면체 도메인(3D cube domain)은 그림과 같다(Fig. 2.5).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_{r,x} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon_{r,y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_{r,z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$$
(2.5)



**Figure 2.5.** 3D cube domain via structured mesh on Cartesian coordinates for Poisson equation solver.

기본 격자단위에 대한 8개 셀로 이루어진 3차원 정육면체 도메인 영역에서 식을 적분한다.

$$\int_{b}^{f} \int_{s}^{n} \int_{w}^{e} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_{r,x} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon_{r,y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_{r,z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right\} dxdydz$$
$$= -\int_{b}^{f} \int_{s}^{n} \int_{w}^{e} \frac{\rho}{\varepsilon_{0}} dxdydz \qquad (2.6)$$

3차원 정육면체 도메인의 변수로 위 식을 풀어낸다.

$$\Delta y \Delta z \left\{ \varepsilon_{r,e} \frac{V_E - V_P}{\delta x_e} - \varepsilon_{r,w} \frac{V_P - V_W}{\delta x_w} \right\} + \Delta x \Delta z \left\{ \varepsilon_{r,n} \frac{V_N - V_P}{\delta x_n} - \varepsilon_{r,s} \frac{V_P - V_S}{\delta x_s} \right\} + \Delta x \Delta y \left\{ \varepsilon_{r,f} \frac{V_F - V_P}{\delta x_f} - \varepsilon_{r,b} \frac{V_P - V_B}{\delta x_b} \right\} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \Delta x \Delta y \Delta z \qquad (2.7)$$

풀어낸 식을 2차원 비제차 선형방정식의 형태로 정리하면 다음과 같다. 3차원 등간격 격자메쉬의 모든 노드(node)에 대해 이항연산(binary operation)을 통해 위와 같은 식들을 구하고, [a][V] = [b] 형태의 연립방정식 해(solution)를 구하는 과정이 3차원 푸아송방정식 솔버를 통해 해를 구하는 과정이다.

$$\left(\sum_{i = E,W,N,S,F,B} a_i V_i\right) - a_P V_P = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \Delta x \Delta y \Delta z$$
$$a_P = \sum_{i=E,W,N,S,F,B} a_i$$
$$a_E = \frac{\varepsilon_{r,e}}{\delta x_e} \Delta y \Delta z , \ a_N = \frac{\varepsilon_{r,n}}{\delta x_n} \Delta x \Delta z , \ a_F = \frac{\varepsilon_{r,f}}{\delta x_f} \Delta x \Delta y$$
$$a_W = \frac{\varepsilon_{r,W}}{\delta x_W} \Delta y \Delta z , \ a_S = \frac{\varepsilon_{r,S}}{\delta x_s} \Delta x \Delta z , \ a_B = \frac{\varepsilon_{r,b}}{\delta x_b} \Delta x \Delta y$$
(2.8)

3차원 푸아송방정식 솔버를 이용함에 있어서 기본적인 경계조건은 가정을 통해 효과적으로 값을 대입하였다. 이 때, '3차원 푸아송방정식 솔버의 해'를 해석함에 있어서 병렬패턴의 특성상 *x*, *y*, *xy* 주기조건을 반드시 반영해야 하며, 증착된 구조물의 활성영역을 반영해 등전위선과 전기장을 계산하기 위해 '입자가 할당된 셀을 이루는 노드 8개'의 전압 경계조건에 기판 전압을 반영한다.

결과적으로 3차원 푸아송방정식 솔버를 통해 구해낸 등간격 격자메쉬의 모든 노드에 대한 전압값을 나타내는 2차원 해를 3차원 행렬로 구축해, 병렬패턴 중 패턴 하나에 대한 미시적인 3차원 기하구조의 등전위선과 전기장을 구한다. 그리고 이를 바탕으로 Particle Trajectory Model이 진행된다.

### 2.3. Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model

#### 2.3.1. Governing Equations for Particle Trajectory

궤적을 따라 움직이는 나노입자의 마이크로·나노스케일 운동은 브라운힘(Brownian force,  $F_B$ )에 의한 무작위적 운동을 바탕으로 전기력(Coulomb force,  $F_C$ ), 항력(drag force,  $F_D$ ), 쌍극자힘 (dipole force,  $F_{Di}$ ), 반데르발스힘(Van der Waals force,  $F_{vdW}$ ), 그리고 거울상힘(image force,  $F_{lm}$ )을 고려한 랑주뱅방정식으로 나타난다 [18-19].

$$m_p \frac{d\mathbf{v}_p}{dt} = \mathbf{F} = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_C + \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_{Di} + \mathbf{F}_{vdW} + \mathbf{F}_{Im}$$
(2.9)

$$\mathbf{F}_B = \sqrt{\frac{2k_B T f}{\Delta t}} \boldsymbol{\zeta} \ , \ f = \frac{3\pi\mu d_p}{C_C}$$
(2.10)

$$\mathbf{F}_{\mathcal{C}} = q\mathbf{E} \tag{2.11}$$

ζ은 평균값 0, 표준편차 1인 가우스 분포의 난수의 벡터 이다. f는 마찰계수(friction coefficient)이다. 항력은 나노입자와 운반 기체의 상대속도 및 마찰계수로 나타난다.

$$\mathbf{F}_D = f(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_p) \tag{2.12}$$

$$\mathbf{F}_{Di} = \mathbf{p}_{eff} \cdot \nabla \mathbf{E} , \ \mathbf{p}_{eff} = \frac{1}{2} \pi \varepsilon_g K d_p^3 \mathbf{E}$$
 (2.13)

p<sub>eff</sub> 는 유효 쌍극자 모멘트(effective dipole moment) 이다. K는 Clausius-Mossotti function으로 구형 나노입자의 유효한 분극의 세기에 관한 값이다. 반데르발스힘과 거울상힘은 기판 표면 또는 증착된 구조물에서의 거리에 따라 급격하게 감소하는 독특한 힘이다. 반데르발스힘은 다음과 같다.

$$\mathbf{F}_{vdW} = \frac{A_{H,pgs}d_p^3}{12(D_{CS}+d_p/2)^2(D_{CS}-d_p/2)^2} \mathbf{n} + \frac{A_{H,pgp}d_p^6}{6D_{CC}^3(D_{CC}+d_p)^2(D_{CC}-d_p)^2} \mathbf{r}$$

$$A_{H,pgs} = \sqrt{A_{H,pgp}A_{H,sgs}}$$
(2.14)

 $A_H$ 는 하마커 상수(Hamaker constant)이다. pgs는 운반기체상

 나노입자와 기판 사이에 대한, pgp는 운반기체상 나노입자들에

 대한 하마커 상수값이다. pgs에 대한 하마커 상수는 pgp와 sgs의

 하마커 상수에 대한 값으로 정리할 수 있다. 이 때,  $A_{H,pgs}$ 는 26 ×

  $10^{-20}$  J로 알려져 있으며,  $A_{H,pgp}$ 는 나노 입자의 금속물질에 따라

 다르게 주어진다[20].  $D_{cc}$ 는 나노입자 사이의 거리,  $D_{cs}$ 는

 나노입자와 기판 표면 사이의 거리이다. n은 기판 표면에 수직

방향 단위벡터이고, r은 궤적을 따라 이동하는 나노입자로부터 증착된 구조물 방향의 단위벡터이다. 다음으로 거울상힘은 다음과 같다.

$$\mathbf{F}_{Im} = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_g (2D_{CS})^2} \mathbf{n} + \frac{d_p^2 q^2}{\pi\varepsilon_g} \left[ \frac{1}{8D_{CC}^2} - \frac{2D_{CC}}{(4D_{CC}^2 - d_p^2)^2} \right] \mathbf{r}$$
$$q' = q \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + \varepsilon_s}$$
(2.15)

q'은 기판 표면 또는 증착된 구조물로 접근한 하전된 금속나노입자에 의해 유도된 거울상 전하량(image charge)이다. 위와 같이 하전된 금속나노입자의 마이크로·나노스케일 운동을 설명하는 지배방정식인 '선형확률 미분방정식인 랑주뱅방정식'에 의해 금속나노입자의 궤적이 계산된다(Fig. 2.6).



**Figure 2.6.** Schematic illustration of Langevin's equation to explain the microscopic motion along nanoparticle trajectory of IAAL.

#### 2.3.2. 4th Order Runge-Kutta Langevin's Equation

금속나노입자의 궤적을 선형확률 미분방정식인 랑주뱅 방정식으로부터 계산하기 위한 수치해석 방법으로 4차 룽게-쿠타 방법을 이용한다[10]. 선형 미분방정식 수치해석방법으로는 크게 오일러 방법(Euler method)과 룽게-쿠타 방법이 있으며[21], 4차 룽게-쿠타 방법은 채용가능한 계산속도와 성능을 유지하면서 높은 정확도(~0(Δt<sup>5</sup>)), 안정성 그리고 수렴성을 보인다.

우선, 랑주뱅방정식을 단위질량에 관한 식으로 정리한다.

$$\frac{d\mathbf{v}_p}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m_p} = \mathbf{f} \left( \mathbf{p} \,, \mathbf{v} \right) \tag{2.16}$$

Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model의 고정된 전기장에서  $f(\mathbf{p}, \mathbf{v})$ 는 일정한 힘의 장을 가진다.  $[t, t + \Delta t]$ 의 시간구간에서 시간 t에서 금속나노입자의 위치  $\mathbf{p}^t$ , 속도  $\mathbf{v}^t$ 를 알 때, 시간  $t + \Delta t$ 에서 금속나노입자의 새로운 위치  $\mathbf{p}^{t+\Delta t}$ , 속도  $\mathbf{v}^{t+\Delta t}$ 를 해석하게 된다. 채용되는 시간간격  $\Delta t$ 는 수렴성을 만족시키는 Courant number의 범위( $C \le 1$ )를 만족 한다. 위의 식을 바탕으로 시간 t의 위치와 속도로부터 4차 룽게-쿠타 방법의 변수가 되는  $\Delta \mathbf{v}_1$ ,  $\Delta \mathbf{v}_2$ ,  $\Delta \mathbf{v}_3$ ,  $\Delta \mathbf{v}_4$ 는 다음과 같다.

$$\Delta \mathbf{v}_1 = \mathbf{f}(\mathbf{p}^t \ , \mathbf{v}^t) \Delta t \tag{2.17}$$

$$\Delta \mathbf{v}_2 = \mathbf{f} \left( \mathbf{p}^t + \left( \mathbf{v}^t + \frac{\Delta \mathbf{v}_1}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} , \mathbf{v}^t + \frac{\Delta \mathbf{v}_1}{2} \right) \Delta t$$
(2.18)

$$\Delta \mathbf{v}_3 = \mathbf{f} \left( \mathbf{p}^t + \left( \mathbf{v}^t + \frac{\Delta \mathbf{v}_2}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} , \mathbf{v}^t + \frac{\Delta \mathbf{v}_2}{2} \right) \Delta t$$
(2.19)

$$\Delta \mathbf{v}_4 = \mathbf{f}(\mathbf{p}^t + (\mathbf{v}^t + \Delta \mathbf{v}_3)\Delta t , \mathbf{v}^t + \Delta \mathbf{v}_3)\Delta t$$
 (2.20)

$$\mathbf{p}^{t+\Delta t} = \mathbf{p}^t + \mathbf{v}^t \Delta t + \frac{(\Delta \mathbf{v}_1 + \Delta \mathbf{v}_2 + \Delta \mathbf{v}_3)\Delta t}{6}$$
(2.21)

$$\mathbf{v}^{t+\Delta t} = \mathbf{v}^t + \frac{\Delta \mathbf{v}_1 + 2\Delta \mathbf{v}_2 + 2\Delta \mathbf{v}_3 + \Delta \mathbf{v}_4}{6}$$
(2.22)

위와 같은 과정을 통해 금속나노입자는 다양한 힘과 상호작용하며 수치해석된 궤적을 따라 이동하게 된다. 이후 기판 표면 또는 증착된 구조물로 접근한 금속나노입자는 '입자가 증착가능한 활성영역에 실제 증착이 가능한지'의 자체판단을 통해 On-lattice 방법으로 증착되며, 증착된 구조물의 활성영역을 반영해 3차원 푸아송방정식 솔버를 갱신하게 된다. Particle Trajectory Model과 Particle Accumulation Model의 상호보완적인 연속적인 과정을 통해 IAAL의 3차원 수치해석이 완성된다.

### **3.1.** Particle Trajectory Simulation

#### 3.1.1. Convergence of 3D Poisson Equation Solver

병렬패턴 중 하나의 패턴(Fig. 2.3)에 대한 미시적인 기하구조를 바탕으로 On-lattice 방법과 호환되는 3차원 등간격 격자메쉬를 구성한다. 상용 소프트웨어 COMSOL로부터 구한 경계조건 및 메쉬로 이루어진 각 셀에 해당하는 물성값과 표면전하밀도 그리고 x, y, xy 주기성을 반영해, 3차원 푸아송 방정식 솔버는 기하구조의 전기장을 해석한다. 3차원 수치해석을 통한 전기장의 수렴성은 해석대상이 되는 '미시적인 기하구조의 스케일 대비 격자메쉬의 간격(mesh density)'과 관련이 있다.

기존의 2차원 단면 시뮬레이션[3,8]과 동일한 경계조건, 물성값, 표면전하밀도를 바탕으로 *x, y, xy* 주기성을 반영해, 3차원 푸아송방정식 솔버로 해석한 기하구조의 전위분포로부터 전기 장선을 3차원 가시화하였다(Fig. 3.1).



Figure 3.1. Convergence of 3D Poisson equation solver for different mesh density. a) Commercial software(COMSOL), converged. b) 100nm structured mesh, unconverged. c) 50nm structured mesh, converged. d) 20nm structured mesh, converged.

적자메쉬 간격에 따라, 솔버의 '해'로 나타나는 전위분포가 IAAL에서 핵심적 기술인 정전기 나노렌즈로 수렴하는 것이 상이하게 나타났다. 수렴한 결과는 동일한 경계조건을 바탕으로 한 상용 소프트웨어 COMSOL의 결과와 비교했을 때, 유의미한 범위 내에서 동일한 결과를 보였다. 이는 3차원 가시화된 기하구조 전위분포의 중심축(vertically center line)을 따라 나타나는 전압강하(voltage drop)를 통해 확인할 수 있다(Fig. 3.2). 또한 20nm 격자메쉬에 대한 3차원 수치해석 결과로부터 '2차원 단면(*y* = 0)에서의 전위'와 '전위로부터 구한 *x*, *z* 방향 전기장'를 구하여, 등전위전과 전기장선으로 2차원 가시화하였고 정전기 나노렌즈를 확인할 수 있다(Fig. 3.3).

2차원 수치해석에 기반한 기존의 2차원 단면 시뮬레이션 (Fig. 2.2)과 비교해 시뮬레이션 상의 동일한 경계조건, 물성값, 표면전하밀도를 바탕으로 해석했음에도, 해상도가 다소 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 2차원 수치해석과 달리 3차원 수치 해석은 2차원 단면에서의 전위분포만이 아니라 '추가된 y 축에 수직한 단면들의 전위분포와 상호작용하며' 부피에서의 전위분포 를 반영하기 때문에, 2차원 단면 시뮬레이션에 비해 전기선속 (electric flux)의 밀도가 낮아진 것에서 기인한다.



**Figure 3.2.** Voltage drop along the vertically center line of 3D Poisson equation solver between In-house MATLAB(black-line, 20nm mesh) and commercial software COMSOL(red-line, fine mesh).



Figure 3.3. Cross-sectional electric field and equi-potential line based on 3D Poisson equation solver; 20nm structured mesh and y = 0plane.

#### 3.1.2. Single Particle Trajectory Simulation

3차원 푸아송방정식 솔버를 통해 3차원 기하구조에 대해 주어진 조건들을 바탕으로 등간격 격자메쉬에서 성공적으로 Onlattice 방법과 호환되는 전기장을 구현하였다. 고정된 전기장에서 선형확률 미분방정식인 랑주뱅방정식을 4차 룽게-쿠타 방법으로 3차원 해석하여 Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model이 완성된다. '10nm 격자메쉬'에 대해 해석되었으며, 동일한 크기 10nm 의 구리(Copper, Cu) 금속나노입자 하나에 대한 궤적을 수치해석하였다(Fig. 3.4).



**Figure 3.4.** 3D time-dependent 10nm copper single particle trajectory simulation. The particle size is 'magnified' to 20nm for visual convenience. a) Initialization. b) Middle of time. c) Before the particle enter the electrostatic nano-lens area. d) After the particle enter the electrostatic nano-lens area.

상대 유전율이 3.12인 AZ-1512(positive photoresist) 절연막의 표면전하밀도가 3.64 × 10<sup>-4</sup>C/m<sup>2</sup>로 주어진 기하구조에 대해 10nm 격자메쉬를 바탕으로 전기장을 해석하였다[3]. 표면 전하밀도는 실제 실험과정 중 Kelvin Force Microscopy를 이용해 측정한 값이다. 4차 룽게-쿠타 방법으로 3차원 수치해석한 10nm 구리금속 나노입자의 궤적은 Courant number를 만족하며 평균적으로 10<sup>3</sup>번의 연산을 통해 수치해석되었다.

제적을 따라 이동하는 금속나노입자는 정전기 나노렌즈 진입 전에는 브라운 운동에 의한 불연속적인 지그재그(zig-zag) 제적을 보이는 반면에, 진입 후 전기력에 의해 억제되어 연속적인 제적을 보인다. 궤적을 따라 이동하며 기판 표면으로 접근한 금속 나노입자는 입자가 증착가능한 활성영역에 증착된다. 금속나노 입자의 증착위치는 '정전기 나노렌즈의 해상도'와 '금속나노 입자의 스토크스 수(Stokes number)'에 따라 그에 대응하는 가우스 분포로 나타난다[8].

$$Stk = \frac{S}{D_C} = \frac{\rho d_p C_C^2}{54\pi\mu^2 D_C} q |\mathbf{E}|$$
(3.1)

S 는 나노입자의 종단속도의 전기장에 대한 정지거리 (stopping distance), D<sub>C</sub> 는 절연막에 현상된 패턴의 너비에 대한 특성길이(characteristic length)이다.

#### **3.2.** Particle Accumulation Simulation

상호보완적인 Particle Trajectory Model과 Particle Accumulation Model의 연속적인 과정을 통해 금속나노입자는 궤적을 따라 기판 표면 또는 이미 증착된 구조물의 활성영역에 증착하게 되고, 새로운 활성영역을 반영한 등전위선과 전기장을 구하게 된다. '10nm 격자메쉬'를 제외한 시뮬레이션의 조건은 'Single Particle Trajectory Simulation'과 동일하다[3].

중착 초기, On-lattice 방법으로 증착된 금속나노입자는 정전기 나노렌즈의 해상도와 금속나노입자의 스토크스 수에 따라 그에 대응하는 가우스 분포로 구조물의 기반이 되는 스텀프 (stump)를 형성한다[8]. 가우스 분포의 첨도(kurtosis)에 대응하는 첨점(spinode)을 기준으로, 시간에 따라 정전기 나노렌즈의 독특한 전기장선에 의해 3차원 마이크로·나노 구조물을 형성하게 된다(Fig. 3.5).



**Figure 3.5.** 3D on-lattice particle accumulation simulation. a) Initial stump growth and its side view; Gaussian profile of deposition(inset, magnified). b) Nanoparticle assembly growth along electrostatic nanolens field line and its side view.

그러나 수치해석 모델을 3차원으로 확장하며 계산에 요구 되는 메모리의 비선형적 증가뿐만 아니라, 기하구조 및 증착된 구조물의 3차원 구현에 있어서 이미지 처리속도 또한 비선형적 으로 감소하였다. On-lattice 방법으로 활성영역에 증착되어 셀 하나에 할당되는 3차원 나노입자는 '구에 근사되는 다면체'로 이미지 처리되며 단순한 2차원 나노입자의 원과 달리, 구조물의 크기가 증가하면서 증착된 구조물의 3차원 구현에 필요한 이미지 처리속도를 감소시킨다. 이를 해결하기 위해 증착된 구조물을 이루는 나노입자군집의 좌표로부터 그 경계표면을 삼각형 표면 으로 치환하여 렌더링(rendering)하였다. 또한 렌더링을 통해 각각의 삼각형 표면에 수직한 벡터에 따라 빛의 반사율을 조절 하여 빛의 효과를 설정하였다. 따라서 3차원 수치해석에 기반한 시뮬레이션의 '계산에 요구되는 메모리와 이미지 처리속도'의 최적화를 통해 3차원 시뮬레이션을 구현하였다.

결과적으로 '10nm 격자메쉬'에 대한 2차원 시뮬레이션을 동일한 조건의 3차원 시뮬레이션으로 확장하였으며(Fig. 3.6), 그 실험결과와 경향을 비교하였다(Fig. 3.7).



**Figure 3.6.** Comparison of 2D IAAL cross-sectional simulation and 3D rendered simulation.



Figure 3.7. Comparison of 3D IAAL nano-structure between experiment(scale bar:  $1.5\mu m$ ) and 3D rendered simulation.

3차원 시뮬레이션의 경우 2차원 시뮬레이션의 경우와 달리. 증착초기 금속나노입자의 스토크스 수의 확률분포에 의해 나타나는 가우스 분포[8]를 따르는 스텀프의 형성이 나타났다. 3차원에서는 가우스 분포가 확인되는 반면, 2차원은 가우스 분포가 나타나지 않았다. 또한 3차원의 경우 나노입자가 조립되어 형성된 구조물의 해상도와 다공성(porosity) 측면에서 실제 실험결과에 상대적으로 근사한 경향이 나타남을 알 수 있다. 2차원은 100nm 미만의 해상도를, 실험결과와 3차원은 200nm의 유사한 해상도를 보였다. 다공성의 경우 2차원과 3차원 그리고 실험결과의 객관적인 정량적 평가가 쉽지 않지만, 2차원은 육안으로도 쉽게 확인할 수 있듯이 높은 다공성을, 실험결과와 3차원은 낮은 다공성을 보였다. 위와 같이 실제 실험결과에 더 근사한 경향을 보이는 3차원 시뮬레이션의 원인으로는 금속나노입자의 조립이 단면에 한정된 2차원 시뮬레이션과 달리 3차원 시뮬레이션에서는 '3차원으로 형성된 활성영역에 의해 부피의 형태'로 이루어지기 때문이다. 조립과정에서 구조물에 '전기장이 극단적으로 집속되는 팁의 형성(intensive tip growth)'을 완화하며 실제 실험을 통해 나타나는 자연현상에 가깝게 구조물의 조립을 구현(well-defined tip growth) 하는 것에 기인한다. 팁의 형성이 완화되지 못한 2차원 시뮬레이션의 경우, 극단적인 전기장의 집속으로 인해 실제 실험과 전혀 다른 스텀프의 형성과 높은 다공성 그리고 급격하게 높아진 해상도를 보인다.

본 연구의 목적은 다양한 증착방법을 기반으로 복잡한 형상의 3차원 구조물을 조립하는 현재의 IAAL 나노입자 패터닝 기술의 실시간 관측의 어려움을 극복하고, 구조물 형태를 예측 하는 3차원 수치해석에 기반한 시뮬레이션을 구현함에 있다.

3차원 수치해석은 Particle Trajectory Model과 Particle Accumulation Model의 상호보완적, 연속적 과정을 통해 진행된다. 주어진 경계조건의 3차원 푸아송방정식 솔버를 이용해, On-lattice 방법과 호환되는 등간격 격자메쉬를 기반으로 '병렬패턴 중 하나의 패턴에 대한 기하구조 및 증착된 구조물을 고려한' 전위분포 및 전기장을 구하였다. 또한 전위분포가 기하구조 스케일 대비 격자메쉬 간격에 따라 정전기 나노렌즈로 수렴함을 확인하였다. 이를 통해 기존의 2차원 시뮬레이션 및 그 실험결과와 동일한 조건을 바탕으로 ' 10nm 격자메쉬'에서 3차원 시뮬레이션을 구현하였다.

솔버를 통해 3차원 수치해석된 전기장 결과를 바탕으로, Quasi-static Lagrangian Particle Trajectory Model은 고정된 전기장에서 금속나노입자의 마이크로 나노스케일 운동을 설명하는 선형확률 미분방정식 랑주뱅방정식을 4차 룽게-쿠타 방법으로 3차원 수치해석하여 그 궤적을 성공적으로 예측하였다. 브라운 운동에 기반한 나노입자의 불연속적인 운동이 정전기 나노렌즈의 영역으로 진입하면서 충분한 전기력에 의해 연속적인 운동으로 변화함을 Single Particle Trajectory Simulation을 통해 보였다.

활성영역에 도달한 나노입자는 On-lattice Particle Accumulation Model을 통해 정전기 나노렌즈의 독특한 전기장을 따라 3차원 구조물을 형성한다. 증착된 구조물은 새로운 활성영역을 형성하고, 이는 다시 3차원 푸아송방정식 솔버에 반영되어 증착된 구조물을 고려한 전위분포 및 전기장 해석에 이용된다.

On-lattice Particle Accumulation Simulation을 통해 증착된 구조물은 증착 초기에, 기존의 실험결과와 동일한 가우스 분포를 따르는 스텀프를 형성함을 확인하였다. 또한 시뮬레이션을 통해 증착된 3차원 구조물의 시각화를 위한 이미지 처리속도의 최적화를 통해 렌더링 및 빛의 효과를 반영하였으며, 결과적으로 시간에 따른 IAAL의 3차원 구조물 조립과정을 성공적으로 시각화하였고 실제 실험을 통해 나타나는 자연현상에 근사함을 확인하였다. 이는 동일한 조건의 IAAL의 2차원 구조물 조립과정과도 비교하여 그 효용성을 확인하였다(Tab. 4.1).

본 연구를 통해 정전기 나노렌즈를 따라 조립되는 금속 나노입자의 독특하고 복잡한 형상을 예측하고, 실시간 관측의 어려움을 극복하기 위한 3차원 시뮬레이션 기반을 구현하였다. 기초적인 2차원 단면 시뮬레이션을 3차원으로 확장함과 동시에

실제 실험결과에 근사한 구조물의 조립을 확인하였다. 또한 다양한 최적화를 통해 더욱 큰 스케일에서의 3차원 수치해석이 요구되는 다양한 증착방법을 위한 개선된 3차원 푸아송방정식 솔버 및 이미지 처리방법을 제시하였다.

Contents	Experiment	2D	3D
Stump Growth	Gaussian	Non-Gaussian	Gaussian
Resolution	~200nm	< 100nm	~200nm
Tip Growth	Well-defined	Intensive	Well-defined
Porosity	Low	High	Low

 Table 4.1. Comparison of experimental results, 2D and 3D IAAL

 simulation.

## References

- Kim, H., et al., Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols. Nature Nanotechnology, 2006. 1(2): p. 117-121.
- Hirt, L., et al., Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale. Advanced Materials, 2017. 29(17): p. 1604211.
- 3. Lee, H., et al., *Three-Dimensional Assembly of Nanoparticles from Charged Aerosols*. Nano Letters, 2011. **11**(1): p. 119-124.
- Bae, Y., et al., Multifurcation Assembly of Charged Aerosols and Its Application to 3D Structured Gas Sensors. Advanced Materials, 2017. 29(2): p. 1604159.
- Choi, H., et al., Controlled electrostatic focusing of charged aerosol nanoparticles via an electrified mask. Journal of Aerosol Science, 2015. 88: p. 90-97.
- Jung, W., et al., *Three-dimensional nanoprinting via charged aerosol jets*. Nature, 2021. **592**(7852): p. 54-59.
- Tabrizi, N.S., et al., *Generation of nanoparticles by spark discharge*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. 11(2): p. 315.
- 8. You, S., Nanoparticle patterning via focusing masks and its numerical analysis, in School of Mechanical and Aerospace Enginnering. 2009, Seoul National University.
- Chandrasekhar, S., *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*. Reviews of Modern Physics, 1943. 15(1): p. 1-89.
- James, M., G. Smith, and J. Wolford, *Applied Numerical Methods* for Digital Computation. 3rd ed. 1985, New York: Harper & Row.
- Braga, F. and A. Souza, *Pair-Pair Angular Correlation Function*, in *Fractal Analysis - Applications in Health Sciences and Social Sciences*, F. Brambila, Editor. 2017, IntechOpen.

- 12. Suh, J., Novel methods for highly charging of nanoparticles in gas phase and its application to patterning, in School of Mechanical and Aerospace Enginnering. 2005, Seoul National University.
- 13. Friedlander, S.K., *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior*. 1977, New York: Wiley-Interscience.
- Courant, R., K. Friedrichs, and H. Lewy, On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics. IBM Journal of Research and Development, 1967. 11(2): p. 215-234.
- Collison, W.Z. and M.J. Kushner, *Ion drag effects in inductively coupled plasmas for etching*. Applied Physics Letters, 1996. 68(7): p. 903-905.
- Alves, S.G., S.C. Ferreira Jr, and M.L. Martins, *Strategies for* optimize off-lattice aggregate simulations. Brazilian Journal of Physics, 2008. 38(1): p. 81-86.
- 17. Patakar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. 1980, New York: McFraw-Hill.
- Johns, T.B., *Electromechanics of Particles*. 1995, New York: Cambridge University Press.
- Krinke, T.J., et al., *Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase.* Journal of Aerosol Science, 2002.
   33(10): p. 1341-1359.
- Visser, J., On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants. Advances in Colloid and Interface Science, 1972. 3(4): p. 331-363.
- Atkinson, K.A., An Introduction to Numerical Analysis. 2nd ed. 1989, New York: John Wiley & Sons.

# Three-dimensional Numerical Solution of Nanoparticle Patterning Technology via Ion Assisted Aerosol Lithography

Kwangyeong Kim School of Mechanical and Aerospace Engineering The Graduate School Seoul National University

## Abstract

In this thesis, I demonstrate a three-dimensional(3D) simulation adequate for describing various patterning methods of present nanoparticle patterning technology via IAAL. Solving Poisson equation based on experimental conditions and on-lattice structured mesh, the solver calculates its electric field and electrostatic nano-lense, also visualizes the solution in 3D. Langevin's equation, numerically solved with 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method, predicts particle trajectory using the electric field solution. Arriving to active region, the particles are accumulated on substrate, pre-deposited particles and nano-structure in the way of on-lattice method and successfully implements 3D numerical solution of IAAL. Under condition of 10nm structured mesh, 3D simulation is compared with pre-existing 2D simulation. The result shows the improvement of similarity with experimental result in regard to the appearance of stump following Gaussian profile, tip growth, resolution, and the porosity of assembled nano-structure.

#### Keywords: IAAL, 3D numerical solution, Poisson equation,

### Langevin's equation, 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method,

**On-lattice structured mesh** 

Student Number: 2019-23954