

나노기술과 재료전산모사

이광렬 · 이승철 · 서용석 · 이규환

한국과학기술연구원, 미래기술연구본부, 재료전산모사연구실

Nanotechnology and Computational Materials Simulation

Kwang-Ryeol Lee, Seung-Cheol Lee, Seung-Hyup Lee, Sang-Pil Kim, Yongsok Seo and Kyu-Hwan Lee
Supercomputational Materials Simulation Lab., Future Technology Research Division, Korea Institute of
Science and Technology, P. O. Box, 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

1. 서 론

21세기 전략적 과학기술분야로서 나노기술의 중요성이 크게 강조되고 있다. 나노기술의 발전은 재료, 기계, 전자, 교통, 환경, 의학, 에너지 등 거의 모든 분야에서 근본적인 기술변화를 가져올 것으로 기대되고 있는데, 이미 몇몇 분야에서 그 가능성이 제시되고 있다. 예를 들면, DNA를 이용한 대용량의 기록저장매체가 개발되고 있으며¹⁾, 탄소나노 튜브를 이용한 디스플레이²⁾, 암세포를 선택적으로 공격할 수 있는 나노분말³⁾, 그리고 나노 선을 이용한 논리소자⁴⁾ 등이 실현되고 있다. 또한, 나노기술은 물질의 기본적인 특성을 결정하는 원자 수준에서 물질의 특성과 반응을 제어하기 때문에 기존 물질과는 전혀 다른 새로운 물질의 탄생 가능성도 나노기술을 통해 더욱 높아질 것으로 기대되고 있다. 나노 입자의 크기 변화에 따라 band gap의 변화가 유발되어 색깔이 변하는 현상⁵⁾ 등은 물질의 고유 성질도 나노 스케일에서 변할 수 있음을 극명하게 보여주고 있다. 이렇듯 나노기술이 가지고 있는 학문적 혹은 산업적 중요성으로 인해 전 세계적으로 이 분야의 연구개발이 활성화되고 있으며, 2002년에는 전 세계의 나노기술 관련 연구비 규모가 15억불을 상회할 것으로 예상되고 있다⁶⁾.

1999년에 발표된 미국의 국가 과학기술 자문회의의 보고서에 의하면, 나노기술이란 nanometer 규모의 재료, 소자 그리고 시스템을 구축하고 실용화하는 기술로 정의된다⁷⁾. 따라서, 수십 혹은 수백 개의 원자 혹은 분자로 이루어진 계에서 일어나는 물리 화학적

현상을 이해하고, 이를 제어하여 인공의 재료, 소자 혹은 시스템을 구축하는 일이 나노기술의 핵심이라고 할 것이다. 그러나, 기존의 재료 과학적 이론과 방법론은 이런 규모의 시스템에서 일어나는 현상을 다루기에 충분하지가 않다. 첫째로 기존의 열역학 이론은 충분히 많은 입자(원자)의 불규칙한 움직임을 통계적으로 기술할 수 있으며, 자연계에서 평형상태로 관찰되는 시스템의 상태는 가장 높은 확률을 가진 configuration이라는 통계역학적 전제를 바탕으로 하고 있다. 그러나, 나노 시스템에서는 이러한 가정을 충족시킬 만큼 충분한 숫자의 원자를 가지고 있지 않으므로, 통계적인 해석에 한계를 가지고 있다. 이것은 나노 스케일에서 일어나는 재료현상이 열역학에 위배된다는 것을 의미하지는 않지만, macroscopic한 열역학 이론이 나노 스케일의 재료현상을 이해하는데 충분치 않음을 의미한다. 둘째로는 kinetics나 mechanics등 continuum media를 가정한 기존의 이론으로는 나노 스케일에서 일어나는 확산이나 탄성 특성을 예측하거나 그 상호관계를 기술하는 것이 불가능하다. Continuum media를 바탕으로 한 이론들(확산론이나 탄성론 등)은 기술하고자 하는 현상의 스케일이 원자간 거리에 비해 무척 크기 때문에 연속체의 특성으로 이들 현상을 기술할 수 있다고 가정하고 있다. 그러나, 수십 개 혹은 수백 개의 원자 거리에 불과한 나노 시스템에서 일어나는 현상을 continuum media를 가정하여 기술하는 것은 불가능하다. 이런 사이즈의 문제는 전자의 energy state 간격이 매우 작다는 것을 전제로 하는 band theory의

적용에도 한계를 가져오게 한다. 셋째로는 나노 시스템을 구성하는 원자의 상당부분이 표면 혹은 계면에 존재하고 있으나, 현재로서는 표면이나 계면에서 일어나는 현상에 대해 매우 제한된 이해만이 가능하다는 문제가 있다. 이에 따라, 전혀 예측하지 못한 성질을 갖는 나노 시스템과 나노물질이 자주 관찰되고 있음에도 이에 대한 예측이나 이론적 기술이 어려운 실정이다. 나노 스케일의 소재에서 관찰되는 물리화학적 특성의 크기 의존성 역시 기존의 이론 및 방법론의 한계를 보여주는 예라고 할 수 있다.

나노기술분야에서는 위에서 언급한 이론적 접근의 한계 뿐 아니라, 실험적 관찰 및 측정에도 많은 제약이 있다. 나노구조를 관찰할 수 있는 기법으로서 scanning probe microscopy, 고 분해능 전자현미경, X-ray 및 NMR 등 다양한 방법이 사용되고 있고, 새로운 특성평가 기술에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 그러나, 아직도 원자단위의 구조 관찰은 제한된 조건에서만 가능하며, 따라서 고 분해능을 가진 분석기술의 개발 자체가 나노기술의 커다란 연구분야로 인식되고 있다. 따라서, 정확한 원자결합 구조의 해석과 물성의 평가를 바탕으로 한 나노기술의 연구가 이루어지기 위해서는 앞으로도 많은 노력이 요구되고 있다.

지금까지 재료나 소자의 개발은 제조기술과 특성평가 및 분석기술이 축을 이루고, 전산모사가 이를 보완 지원하는 형태로 발전하여 왔다. 그러나, 나노기술분야에서는 시스템을 구성하는 원자의 수가 적어 실험적인 평가와 분석 그리고 기존 이론의 적용에 많은 제약이 있으며, 이에 따라 전산모사 기술의 중요성이 강조되고 있다. 또한, 최근 하드웨어의 계산능력 증진과 이에 상응하는 소프트웨어 및 알고리즘의 발전에 힘입어 전산모사를 통해 충분한 정밀도를 가지는 나노 재료 및 소자의 특성 예측이 가능하게 되었다. 따라서, 크기제한 때문에 실험적인 연구가 어려운 부분과 극한조건에서의 물질 현상에 대한 이해의 증진을 위해서 전산모사 기술이 매우 광범위하게 활용될 것으로 기대되고 있다. 이와 같이 나노기술의 영역에서는 제조기술 및 평가기술과 더불어 전산모사 기술이 한 축을 이루는 새로운 연구체제가 필요해 졌다고 할 수 있다. 실험적 연구가 어떤 현상이 일어나는가를 관찰하는데 반해, 전산모사는 그 현상의 원인을 찾을 수 있는 방법을 제공하고, 실험적

연구가 불가능한 영역에서 실험적 연구를 보완하는 기능을 하게 될 것이다.

전산모사를 통한 이론적인 원자규모 해석 기술의 발전은 물질의 전자 구조 계산을 가능케 한 density functional theory (1998년 노벨상 수상), 원자규모의 dynamics를 해석할 수 있는 molecular dynamics와 Monte Carlo simulation 기법의 발전, Car-Parrinello 방법으로 대표되는 quantum molecular dynamic simulation 등 이론적 연구 방법의 발전에 바탕을 두고 있다. 또한, 컴퓨터 하드웨어의 눈부신 발전은 15년 전에 비해 그 계산 능력을 약 만 배가량 증가시켰으며, 2002년 현재 최대 수십억 개의 원자를 다룰 수 있는 수준까지 발전하게 되었다. 이러한 발전을 바탕으로 개별 길이 규모에서의 전산모사 기술, 즉 first principle calculation, classical MD/MC, 그리고 continuum simulation 각각은 상당히 성숙된 단계까지 발전해 있다. 그림 1은 각 계산기법이 적용 가능한 길이와 시간 범위를 보여주는 도표이다.

그러나, 전산모사 기술의 빠른 발전에도 불구하고 나노규모의 시스템을 완벽히 모사하기 위해서는 앞으로도 많은 연구가 필요하다. 나노규모의 시스템은 앞서 설명한 바와 같이 통계적인 앙상블로 다루기에는 너무 적은 양의 원자를 가지고 있지만, 반대로 양자역학이론에 의해 모든 특성을 엄밀하게 계산하기에는 너무 많은 원자와 전자로 구성되어 있다. 따라서, 수소 분자와 같이 단순한 시스템이 아니라, 매우 많은 전자와 핵으로 구성된 물질계에 적용할 수 있으면서도 정밀도가 높은 계산 방법의 개발이 필요하다. 또한, 시스템의 동적 특성을 평가하기 위해서는 충분한 시간동안의 반응을 고려할 수 있는 알고리즘

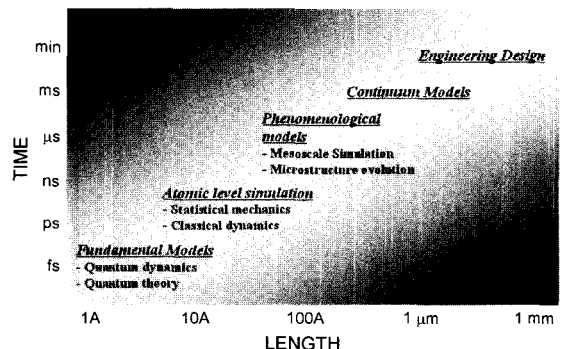


Fig. 1. 시간 및 길이규모 별 전산모사 기법.

과 전산모사 이론의 개발이 요구된다. 그러나, 상기의 개별규모 전산모사 기술은 제한된 길이규모와 제한된 시간규모 내에서의 현상을 모사할 수 있기 때문에, 나노 소자, 나노 소재, 그리고 나노 공정 등 실제적인 나노 시스템을 다루는 것은 아직 불가능한 실정이다.

한편, 나노과학 또는 나노기술은 나노 규모의 계를 기술하는 것만을 목적으로 하는 것이 아니라, 나노 규모의 계를 설계하고 합성하여 거시적인 세계와의 상호작용을 통해 대규모 생산이 이루어지도록 하는 것을 목표로 한다. 특히 산업에 있어 제조되는 재료가 이해되지 않거나 잘 정의된 tolerance limit에서 제어되지 않는다면 생산물의 대량생산은 이루어질 수 없으므로, 나노 규모에서의 물리 화학적 현상의 이해와 제어는 나노기술의 성공을 위해 필수적인 선행 과제라고 할 수 있다. 따라서, 전산모사 기술이 나노기술 분야에서 실질적인 의미를 갖기 위해서는 원자 규모와 거대규모 (macroscale) 사이의 길이 규모 통합 및 시간 통합을 구현할 수 있는 멀티스케일 전산모사 (multiscale simulation) 기술의 개발이 반드시 필요하다⁸⁾.

이러한 관점은 모델링과 전산모사 기술에 관해 제시된 국가 Technology Road Map(TRM)에서도 잘 나타나 있다. 그림 2는 모델링과 전산모사 기술 분야의 TRM이다⁹⁾. 그림 1의 도표에서 보는 바와 같이, 나노시스템의 전산모사는 개별 길이 규모의 전산모사 기술을 바탕으로 이들이 통합되는 multiscale simulation 기술의 개발과 다양한 재료에서의 전산모

사를 가능케 할 강력한 데이터베이스와의 통합기술의 개발을 제안하고 있다. 또한, virtual reality 등 visualization 기술을 통해 친숙한 계산환경을 제공함으로써 강력한 설계기술로 발전하도록 제안하고 있다. Multiscale simulation은 기본적으로 많은 양의 데이터를 다루고 각기 다른 길이 규모에서 수행해야 하므로 독립적으로 설계되고 개발된 최적화된 병렬 하드웨어 및 운영체제의 개발이 기반기술로서 필요하다. 또한, 개별 길이 규모 계산방법은 각 방법에 대해서만 최적화가 되어 있으므로, 이들을 통합하는 계산을 위해서는 각 길이 규모에서의 인터페이스 기술 및 결합기술이 필요함으로 보여주고 있다. 즉, 대규모 병렬 계산이 가능한 computer hardware를 기반으로 개별 규모 전산모사 기술이 효율적으로 통합된 simulation core와 virtual reality를 기반으로 한 편리하고 유연한 사용자 interface 기술이 접목되고, 나노재료 및 소자의 DB가 통합된 계산환경의 구축이 궁극적인 기술의 발전단계라고 할 수 있다.

본 보고에서는 전산모사 기술을 통한 나노재료 연구의 구체적인 예들을 살펴봄으로써, 전산모사 연구에 대한 이해의 증진을 목적으로 써여졌다. 제 2 절에서는 제일원리 계산을 통한 자성반도체의 전자구조 계산 예를 통해 새로운 물질의 탐색 예를 제시한다¹⁰⁾. 제 3 절에서는 분자동역학 기법을 이용한 박막의 증착 시 발생하는 계면의 구조변화를 원자규모에서 모사한 예를 제시하고자 하며^{11,12)}, 제 4 절에서는 고분자계면의 전산모사를 통해 고분자의 계면반응을 이해할 수 있음을 보여준 연구결과를 정리하였다¹³⁾.

2. Transition metal이 도핑된 β -SiC의 전자구조

컴퓨터 하드디스크 드라이브용 GMR 헤드가 2000년 초 미국의 국가과학기술자문회의의 기술위원회가 차기 산업혁명을 선도할 수 있는 국가 나노기술 개발을 제안하면서 나노기술의 가장 대표적인 응용으로서 제시할 정도로 전자의 스핀특성을 이용하고자 하는 노력은 최근 들어 더욱 활성화되었다. 전자가 가지는 양자역학적 성질인 스핀을 디바이스에 이용하기 위해서는 반도체에 스핀을 인젝션(injection)하는 기술이 필요하다. 이를 위하여 강자성체 금속과 반도체

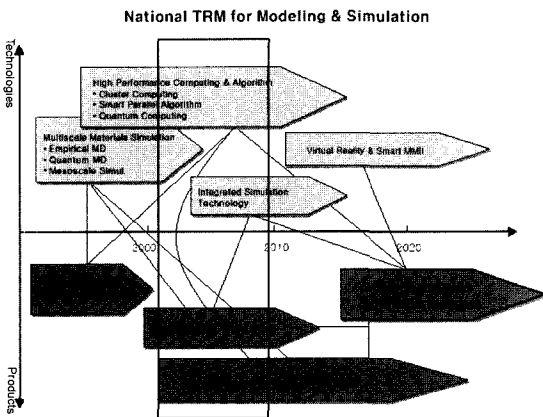


Fig. 2. 모델링 및 전산모사분야 기술로드맵⁹⁾.

체를 결합한 구조를 사용하였으며, 이러한 구조에서 전자를 강자성체 금속을 통하여 반도체로 끌어당기고자 하였다. 그러나 금속과 반도체 계면에 형성된 Schottky barrier 때문에 금속으로부터 반도체로의 스핀 인젝션이 거의 일어나지 않았다.

강자성 금속/반도체가 가지는 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 하나가 자성반도체의 개발이다. 이 경우 자성 반도체/반도체를 통하여 스핀을 효율적으로 인젝션하는 것이 가능할 것으로 예상된다. 또한 강자성 금속/절연체 또는 강자성 금속/비자성 금속으로 구성된 다층박막을 사용한 디바이스는 근본적으로 기존의 반도체와 집적화시키는데 문제점을 가지고 있기 때문에 자성반도체의 개발이 중요하다. 기존의 GaAs나 Si 반도체는 자성을 가지고 있지 않기 때문에 다른 원소(주로 unpaired 스핀을 가진 천이금속계 금속)를 첨가함으로써 자성성질을 띠도록 하는 것이 연구의 핵심이다. 1996년 Ohno가 GaAs에 Mn이 치환된 재료가 강자성 반도체임을 보여준 이래로 이 분야에 대한 많은 연구가 전 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있으나, 현재 자성 반도체가 당면하고 있는 가장 큰 문제점은 자성 반도체의 큐리온도가 매우 낮다는 것이다 (Ohno등이 발표한 최초의 GaAsMn 합금에서 큐리온도는 110 K임). 이는 이러한 자성 반도체를 디바이스로 응용하는 경우 디바이스 전체를 낮은 온도로 유지해야함을 의미하며, 따라서 실용성에 매우 큰 장애물로 작용한다. 이에 따라 현재 연구의 가장 중점은 자성 반도체의 큐리온도를 상온 이상으로 올리는 것이다.

본 연구에서는 β -SiC에 천이금속이 고농도로 doping된 8-원자 β -SiC 단위셀을 사용하여 그 전자구조 및 자성특성을 조사함으로써, 자성 반도체로서의 응용가능성을 조사하고자 하였다. β -SiC는 wide band gap semiconductor로서 고온 고전압에서의 우수한 성질로 인해 차세대 반도체 소재의 하나로 커다란 주목을 받고 있다. 또한 Dietle의 제안에 의하면 격자상수가 작은 SiC의 큐리온도가 높을 가능성을 가지고 있어서 많은 관심을 끌고 있다¹⁴⁾. 특히, SiC 기반의 자성 반도체는 박막의 제작에 있어서도 기존의 GaAs 등에 비해 유리하여 공정상의 장점을 가지고 있을 것으로 판단된다.

종래의 전산모사에서는 실험 데이터를 기반으로 경험적 반복시행으로 원자 포텐셜을 결정하여 물질의

여러 가지 특성을 연구하였다. 그러나 이 방법은 실험 데이터를 얻기 어려운 일반적인 물질계에서는 신뢰성이 매우 낮아서 새로운 물질을 예측하는데 상당한 어려움이 있었다. 그러나, 최근 어떠한 실험 데이터도 요구하지 않는 신뢰성이 매우 높은 제일원리 전자구조 계산 방법이 개발되었다. 기본적으로 이 방법은 전자를 양자역학적으로 다루기 때문에 벌크, 표면, 계면, 클러스터 등 다양한 물성 분야에 널리 사용되고 있다. 특히 이 방법은 반도체 분야의 연구에서 격자결함과 같은 복잡한 물성을 예측하는데도 성공적으로 적용되고 있다. 현재 가장 널리 이용되고 있는 제일원리 전자구조 계산 프로그램은 Hohenberg, Kohn, Sham에 의해서 제안된 범밀도함수 이론에 기반을 두고 있다. 본 고에서는 Vienna 대학의 연구진에 의해 개발된 pseudo potential code인 VASP을 이용한 계산 결과를 정리하였다. Pseudopotential code는 full potential code에 비해 정확도는 떨어지는 것으로 알려져 있지만, 계산속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 또한, 본 연구에서 계산 결과의 대부분이 full potential code와 잘 일치하고 있음을 확인하여, 스핀전자구조 계산에 매우 적합한 것으로 판단된다¹⁰⁾.

그림 3은 β -SiC 구조 내의 Si를 다양한 천이금속으로 치환한 경우 자기모멘트와 자화에너지의 변화를 보여주는 그림이다. 치환된 천이금속과 Si의 원자비는 1:3이었다. V, Cr, Mn을 Si에 치환한 경우 1에서 $3 \mu_B$ 의 유한한 자기모멘트를 가지고 있으나, Co와 Ni의 경우에는 자기모멘트를 가지고 있지 않는 것으로 나타났다. Fe가 치환된 경우에는 자기모멘트를 가지고 있는 것으로 나타나지만, anti-ferromagnetic state에 비해 에너지의 gain이 매우 작아서 실제 ferromagnetic 특성이 나타나지는 않을 것으로 판단된다. 이러한 연구결과는 SiC 기반의 자성반도체를 만들기 위해 실험적으로 첨가할 천이원소의 종류를 선정하는데 도움을 줄 수 있다.

한편, 전자구조 계산은 물질의 특성을 예측하는데 도움을 줄 수도 있다. 그림 4는 Cr이 도핑된 β -SiC의 density of state를 보여주는 그림이다. 그림 4(a)는 Cr과 Si이 1:3인 경우를, 그리고 그림 4(b)는 Cr과 Si이 1:7인 경우를 보여주고 있다. 그림 4의 (b)에서 보는 바와 같이 Cr의 농도가 낮은 경우에는 Cr에 의한 state가 band gap사이에 존재하는 전형적

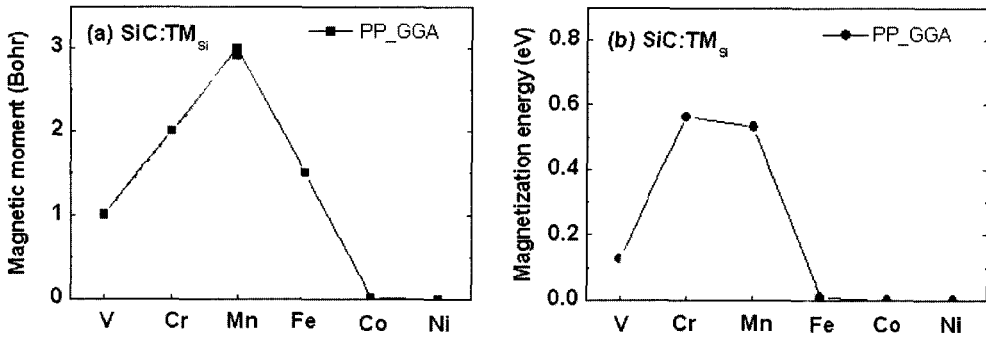


Fig. 3. 치환금속의 종류에 따른 자기모멘트와 자화에너지¹⁰⁾.

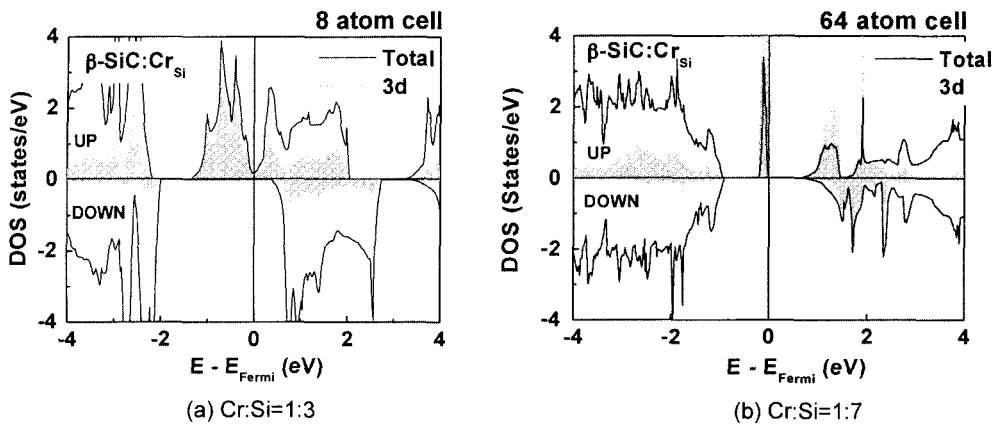


Fig. 4. Fermi level 근처의 density of state (DOS).

인 반도체 doping의 거동을 보여주고 있다. 그러나, 그림 4(a)에서 보는 것처럼 Cr의 농도가 높아지면, Cr의 3d 전자에 의해 band gap 내에 추가의 band가 형성된다. Cr이 도핑된 경우 주목할 점은 up spin의 경우 Fermi level 주위에 band를 가지는 완벽한 metal 특성을 가지고 있지만, down spin의 경우에는 insulating 특성을 보이는 전형적인 half metal의 DOS를 가지고 있다는 점이다. 이러한 half metal 특성은 V과 Cr이 대체된 경우에 뚜렷하게 나타났으며, Mn의 경우에는 Fermi level이 down spin의 conduction band의 bottom과 일치하는 것으로 나타났다. Half metal을 통한 전자의 이동은 100% spin polarization된 전자의 이동을 의미하기 때문에 spintronics device에서 그 중요성이 강조되고 있다. 따라서, 천이 금속이 도핑된 β -SiC가 half metal로서의 가능성이 있다는 사실은 실질적으로 매우 큰 의미를 가지고 있다.

3. Co-Al 금속다층박막 형성에 대한 분자동역학 연구

전자의 스핀과 관련된 현상은 수 옹스트롬에서 수 나노미터의 양자역학적 범위에서 일어나므로, 스핀을 이용한 소자를 제조하기 위해서는 소자를 구성하는 재료의 크기가 수 옹스트롬에서 수 나노미터 내로 제한될 수 밖에 없다. 박막의 두께가 수 나노미터 이하로 줄어들게 되면, 기존의 계면 및 표면에 대한 모델은 더 이상 적용될 수 없으며 원자규모의 물성과 동적거동을 이해하여야 한다. 2 절의 예에서 제시한 제일원리 전산모사 기법은 어떠한 실험데이터도 필요로 하지 않는 신뢰성이 매우 높은 방법이기도 하지만, 아직까지 0K에서의 계산에 국한되고 시스템의 동적 거동을 다루기가 대단히 어렵다는 점, 그리고 계산양이 많아서 다룰 수 있는 원자의 수가 제한된다는 한계를 가지고 있다. 이러한 한계는 원자 간의

상호작용을 표현하는 모델화된 potential function 을 관련 실험데이터를 이용하여 추출한 뒤, 이를 기반으로 시스템의 동적거동을 고전역학적 접근방법으로 묘사하는 분자동역학 방법에 의해 극복될 수 있다.

본 절에서는 magnetic random access memory (MRAM) 소자를 대상으로 구현된 분자동역학 연구를 소개하고자 한다. MRAM 소자는 강자성체/절연체/강자성체의 3층막으로 구성된 나노 소자로서 강자성체로는 주로 Co 또는 CoFe 합금을 사용하며, 절연체의 경우 알미늄을 증착시킨 후 산화시켜 제조한 비정질 알미늄 산화물을 주로 사용한다. 특히, 알미늄 산화물의 두께는 10 옹스트롬 내외로써 약 4-5 원자 층을 이루고 있다. 이런 극미세 박막에서 원자 사이의 혼합은 직접적으로 제조된 소자의 성능에 영향을 미치므로 계면의 형성과정을 연구하는 것은 MRAM 소자의 성능을 이해하는 열쇠가 된다. MRAM 기본 소자를 제작하는 과정은 먼저 강자성체 층을 형성한 후 알미늄을 증착시킨다. 그리고 증착된 알미늄을 여러 가지 방법으로 산화시킨 후 형성된 알미늄 산화층에 다시 강자성체 재료를 증착시켜 만들게 된다. 여기에서 MRAM의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 알미늄 산화층의 형상과 계면 특성이다. 따라서, 알미늄과 코발트의 다층막을 형성할 때, 계면에서 발생하는 원자규모의 반응을 이해하는 것은 MRAM 소자의 구현을 위한 공정을 최적화하는데 필수적인 과정이라 할 수 있다.

본 연구에서 사용된 원자간 포텐셜은 Vailhe와 Farkas가 개발한 Co-Al 이원계 합금에 대한 반경험적 포텐셜이다^{15,16)}. 모든 증착 계산은 300 K에서 수행되도록 설정하였으며 기판으로 사용한 Al(001)면의 크기는 x, y, z방향으로 각각 격자상수의 6, 6, 4 배가 되도록 설정하였다. x와 y 방향으로 주기 경계조건을 사용하였다. 표면을 묘사하기 위해 기판 아래의 3층의 온도가 일정하도록 설정하였다. 그리고 증착되는 원자의 초기 운동에너지는 0.1 eV로 하여 낮은 에너지를 가지며 증착되도록 설정하였다. 원자의 입사각은 표면에 수직인 방향으로 입사된다고 가정하였다. 증착된 원자의 위치는 임의적으로 선택되도록 설정하였다. 분자동역학계산에서 사용된 시간 간격은 0.1 펨토초를 사용하였다. 하나의 원자가 증착될 때 총 동역학 거동이 일어나는 시간은 5 피코초로 설정하였는데 동적인 거동을 해석하기에는 충분하다는 것

을 확인하였다. 증착되는 원자는 모두 7 원자 층이 내려앉도록 설정하였다.

그림 5(a)와 5(b)는 7 ML의 Al과 Co가 증착될 때 형성된 박막의 형상을 보여주고 있다. Al 원자가 증착될 때 에피택시 박막이 얻어지며 대부분의 증착된 원자는 모두 표면 “위”에서만 관찰되는 것을 알 수 있다. 반면 Co원자가 증착될 경우 Co와 Al의 혼합층이 형성되고 이후 순수한 Co의 층이 얻어지는 것을 알 수 있다. 여기에서 균일한 Co와 Al의 혼합층이 형성되는 것을 알 수 있다. 원자의 혼합정도를 정량적으로 알아보기 위해 표면에 수직인 방향으로 원자들의 면 밀도에 대한 결과를 그림 5(c)와 5(d)에 나타내었다. 그림에서 초기표면의 위치는 8번째 층이다. Al이 증착된 경우 초기표면층에서만 약간의 혼합이 일어날 뿐, 그 위에서는 증착원자들만의 층들이 성장하고 있다. 그러나, Co 원자들이 증착된 경우에는 계면에서 극심한 혼합이 일어나고 있으며, 7 번째층 즉 초기표면 아래에서도 Co가 관찰되는 것을 알 수 있다(그림 5(d)). 이것은 아표면(sub-surface) 혼합이 일어난다는 것을 말해주고 있으며, 아직 보고된 바 없는 현상이다. Co 증착의 경우 Co와 Al의 면 밀도가 주기적으로 변화한다는 것은 Co-Al의 ordered structure의 phase가 계면에 형성된다는 것을 보여주고 있다. 성장된 박막의 구조를 해석하기 위해 pair correlation function(PCF)을 그림 5(e)와 5(f)에 나타내었다. Al 증착의 경우(그림 5(e)) PCF는 증착된 박막이 면심 입방정 형태를 가지고 있다는 것을 말해주고 있다. 반면 Co에 의해 형성되는 박막(그림 5(f))은 단순히 면심 입방정이 아닌 B2 구조를 가진 Co-Al 화합물이 관찰되고 이후 순수한 면심 입방정과 육방정이 혼합된 형태의 Co가 증착되고 있다. Al 기판위에 형성된 CoAl B2 구조의 경우 기판과 Al(001)(1×1)-CoAl 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 좋은 coherency를 가지고 있는 이유는 Al (001)의 표면 단위격자 상수는 2.864로써 CoAl B2 구조의 격자 상수 2.867 옹스트롬과 단지 0.1%의 차이만을 보이기 때문이다. 또한 CoAl 화합물이 3 ML에 걸쳐 나타나는 것은 실험적인 결과와도 상당히 잘 일치하고 있다¹⁷⁾. 이러한 결과는 본 계산이 실제의 상황을 비교적 잘 반영하는 결과라고 할 수 있다.

계면에서 원자들의 혼합이 일어나기 위해서는 원

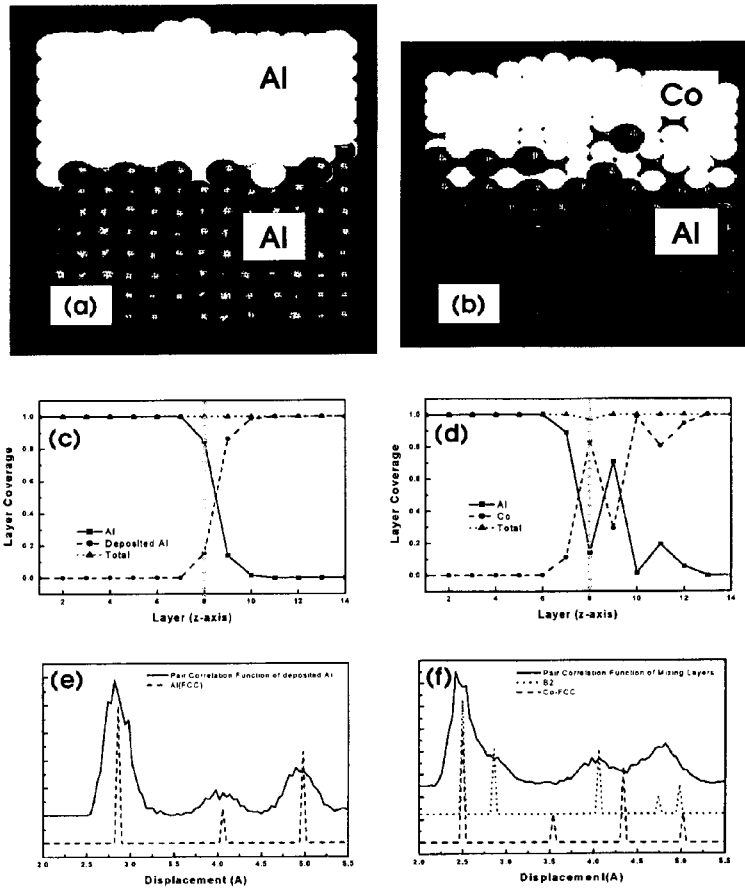


Fig. 5 Thin film morphologies at 300 K having initial kinetic energy of 0.1 eV when 7 ML of Al (a) and Co (b) atoms were deposited. The dark grey balls represent substrate Al. Light grey in (a) and (b) represents deposited Al and Co, respectively. Areal fractions of deposited Al and surface Al and total areal density were depicted in (c) as dashed, solid and dotted lines, respectively. Deposited Co and surface Al were also depicted in (d) as dashed and solid line, respectively. Pair correlation functions (PCF) of deposited film were plotted along the distance in (e) for Al thin film and (f) for Co thin film. Dashed lines in (e) and (f) represents for PCF of an ideal FCC structure. Dotted line in (f) is for an ideal B2 structure. Solid line represents calculated PCF for each thin films.

자 혼합을 위한 activation barrier를 극복할 만한 양의 에너지가 필요하다. Soft landing에 가까운 에너지(0.1 eV)와 상온에서 이와 같은 일이 일어난다는 것은 매우 놀라운 결과라고 할 수 있다. 그러나, 분자동역학 모사를 통해 증착 과정 중 증착원자의 에너지변화를 측정할 결과, 증착되는 모든 원자는 예외없이 국소적 가속화를 경험하는 것을 알 수 있었다. 즉, 이러한 국소적 에너지 증가가 원자 혼합의 activation barrier를 넘으면 원자 간의 혼합이 활발히 일어나고, 그렇지 않은 경우에는 혼합이 제한되게 된다.

국소적 가속화의 정도는 원자가 어떤 위치에 증착되느냐에 따라 달라지기 때문에 100개의 독립적인 시행을 통해 원자들의 평균 가속화에너지를 계산하면, Al 원자의 경우 1.8 eV, Co 원자의 경우 2.5 eV로 증착원자의 종류에 따라 국소적 가속화의 정도가 상당히 차이가 나는 것을 알 수 있다. 그림 6은 Al 또는 Co 원자가 Al(001)의 hollow site에 증착될 경우, 증착이 진행됨에 따른 증착원자의 운동에너지 변화를 시간에 따라 도시한 것이다. Al의 경우 초기 0.1 eV의 에너지로 하강하던 Al 원자는 충돌 전 최대 2.5 eV까지 급속히 가속되는 것을 알 수 있다.

증착 후 Al 원자는 자신의 운동에너지를 표면 원자에 급속히 전달한 후 평형화된다는 것을 알 수 있다. 증착 후 원자가 평형화되는 시간은 약 2 피코초 정도로 매우 짧은 시간에 평형화되는 것을 알 수 있다. 그림 6(a)와 그에 수반된 팔호안의 숫자는 원자의 배열을 나타내는데, 각 순간 원자의 배열을 살펴보면 잘 알려진 atomic exchange mechanism에 의해 기판 원자와 혼합이 일어나는 것을 알 수 있다. 하지만 Al의 경우, 이러한 exchange에 의해 증착과정 중 혼합되는 원자는 불과 4%로써 대부분의 다른 원자들은 모두 표면위에 혼합되지 않은 채 놓이는 것을 알 수 있었다.

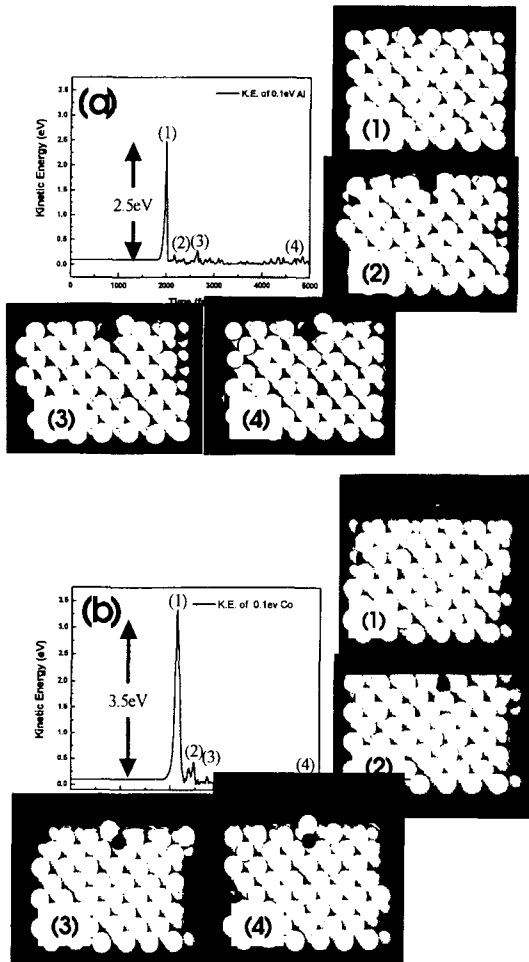


Fig. 6 Kinetic energy of deposited Al and Co atom during deposition and equilibration is plotted against evolution time in (a) and (b), respectively. Numbers in parentheses in (a) and (b) correspond to the numbers under each figure.

Table 1. Activation energies of Al and Co for the atomic exchange and the penetration-ejection mechanisms on Al (001) surface by molecular statics. Further explanation is described in the text

Deposition system	Exchange (eV)	Penetration-Ejection (eV)
Al on Al (001)	0.262	1.303
Co on Al (001)	0.689	0.395

한편, Co 원자가 증착될 경우 거동은 상당히 다르다. 그림 6(b)에서 알 수 있듯이 증착된 원자는 약 3.5 eV의 운동에너지 증가가 관찰되며, 이는 Al 증착에 비해 약 1 eV 이상 큰 값이다. 그림 6(b)의 (2) 원자배열은 이러한 경우에 실제로 Co 원자의 penetration이 일어남을 보여준다. 관통된 Co 원자는 아표면 영역에 위치하고 표면원자를 위로 밀어올리는 것을 알 수 있다. 즉, Co 원자는 penetration-ejection을 통해 표면원자를 밀어낸 후 아표면 영역에서 화합물을 형성하는 것을 알 수 있다. 증착된 원자의 46%가 이와 같은 혼합거동을 보이고 있었다. 한편, 기판의 원자간 혼합을 위한 activation barrier의 계산 결과는 표 1과 같다. Al 증착의 경우 Al의 penetration을 통한 혼합이 일어나기 위해서는 1.303 eV의 활성화 장벽을 넘어야 하며, 이는 표면원자의 exchange에 비해 매우 높은 값을 가짐을 알 수 있다. Co 원자가 증착되는 경우에는 Co 원자의 penetration에 필요한 활성화 장벽의 크기가 표면원자를 exchange 하는 경우보다도 작으며, 그 값이 약 0.4 eV로서 Al의 1.3 eV 보다 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 원자규모의 계면 혼합은 국소적 가속화에 의한 운동에너지의 증가가 혼합의 activation barrier를 넘을 수 있을 만큼 큰 경우에 활발하게 일어나고 있다는 것을 명확히 보여주고 있다.

이 예는 분자동역학을 통한 원자규모의 증착거동 연구가 계면 화합물의 형성 기구를 원자규모에서 밝힐 수 있음을 보여준다. Co-Al의 경우 Al 기판에서 Co 원자의 아표면 혼합은 Co 원자의 penetration에 의해 진행되며, 이러한 penetration이 일어나는 것은 높은 국소 가속화에너지와 상대적으로 낮은 활성화 에너지에 의해 가능함을 알 수 있었다. 이러한 연구의 결과는 나노구조 박막의 형성 공정을 최적화하기 위한 기초 자료로 활용될 수 있게 된다.

4. 상용화제에 의한 고분자-고분자 계면의 접착 강화

고분자 계면에서의 접착은 콜로이드의 안정화, 고분자 복합재료 첨가재료의 표면개질, 윤활 그리고 고분자 블렌드 등에서 중요한 문제이다. 특히나 상업적인 고분자 블렌드 제품을 제조하기 위해서 비상용성 고분자 블렌드에서 계면의 접합력을 강화시킴으로써 고분자 블렌드의 파괴강도를 높이는 방법에 대해서는 많은 연구와 개발이 이루어졌다¹⁸⁾. 대부분의 고분자 블렌드들은 사슬 길이가 길어짐에 따라서 반복단위 간에 조그만 반발력이 있어도 전체적으로 섞이지 않고 분리되어 서로 다른 상을 형성하게 된다. 이렇게 상분리가 일어나면 계면에서 서로 다른 고분자들 간에 엉킴이 일어나지 않아서, 계면에서 접착강도는 단순한 (약한) 고분자 사슬간의 Van der Waals force에 의존하게 된다. 비상용성 고분자 블렌드에서 계면의 접합을 강화시키는 유용한 방법 중의 하나는 상용화제를 첨가하는 것이다¹⁹⁾. 상용화제는 그 혼합계의 자유에너지의 제약 때문에, 자기들끼리의 마이셀을 형성하지 않는 한, 고분자 블렌드의 계면에 위치하게 된다. 고분자 상용화제중에서 이론적으로 가장 효율적인 상용화제는 이중블록 공중합체(A-block-B)이다. 이때 A블록은 한 고분자상과 혼화성이 있으며 B블록은 다른 고분자상과 혼화성이 있어야 한다. 이들 상용화제(이중블록 공중합체)가 계면에 위치하면서 서로 다른상의 고분자 사슬들과 엉킴으로써 계면 접합력은 급격히 증가하게 된다(그림 7).

계면에서 상용화를 이루는 또 다른 방법은 계면에서 두 고분자 사슬간에 반응을 일으켜서 블록공중합체 또는 접합 공중합체를 형성하는 것이다²⁰⁾. 이때 생긴 블록공중합체(또는 접합 공중합체)는 전술한 바와 같이 사슬의 한 부분이 고분자상과 분자들간에 엉

킴으로써 계면강화를 이루게 된다. 최근에 들어서 반응에 의한 상용화제 제조방법에 관한 많은 실험적인 연구가 있어 왔고 본 연구팀에서도 이에 대한 실험 결과를 최근에 발표하였다²¹⁾. 이런 계면에서의 반응에 의한 상용화제 생성에 대해서는 많은 실험적인 연구가 이루어 졌지만, 이들에 의한 강화효과는 블렌드계의 기계적 특성을 통하여 미루어 유추하는 것 이외에는 직접적인 관찰이 쉽지 않았다. 따라서 구성성분의 구조와 화학성분에따라 계면에서 생성되는 사슬구조와 기계적인 특성을 예측할 수 있는 이론적인 연구와 체계적인 모사연구가 절실히 필요하게 되었다. 최근에 들어서 슈퍼컴퓨터의 급속한 발전과 함께 고분자 사슬의 동력학적 모사분야도 급격한 발전을 이루어서 거의 실제 실험에 가까운 모사 실험을 할 수 있게 됨으로써 이들 블렌드 계면에서 사슬들의 계면강화기구 및 거동 등에 대한 연구를 신뢰적으로 할 수 있게 되었다. 아직 실험결과와 모사결과의 정량적인 비교는 일부에서만 가능하지만 정성적인 결과로 미루어 이전의 유추에 의존하던 것보다는 더 확실한 지식을 얻을 수 있게 되었다.

여기서는 최근에 반응성 고분자에 의한 계면강화 실험에서 얻은 결과와 전산모사결과를 간단히 비교하기로 한다. 실험계는 비상용성인 나일론6(Ny6)와 폴리프로필렌(PP)의 블렌드 계이다. 이전에는 말레익 안하이드라이드가 붙어 있는 PP(mPP)를 사용하여 말레익 안하이드라이드 그룹과 Ny6의 말단의 아민그룹과 반응시킴으로써 접합공중합체를 생성하는 것을 주로 연구하였다^{22,23)}. 이 경우 계면에서 일어나는 반응 동력학에는 분산이 결정단계인 경우와 반응이 결정 단계인 경우가 있을 수 있다^{24,25)}. 예전에는 고분자 사슬의 낮은 확산계수 때문에 분산이 결정단계라고 생각하였지만 최근의 연구결과는 계면에서 반응성기들의 농도는 충분히 있기 때문에, 오히려 반응한 고분자들이 공중합체를 만들어 계면에 머물러서 반응단계가 결정단계라는 주장이 더 설득력을 얻고 있다²⁶⁾. 본 연구에서는 이 문제를 제거하기 위하여 말레익 안하이드라이드가 첨가된 PP 대신에, 반응성기가 없는 PP 시편을 만든 후 이 시편의 표면을 이온빔 처리하여 관능기를 도입한 후 이를 접합에 이용하였다²⁷⁾. 이 경우 이온빔 처리는 표면층에만 머물기 때문에 (PP의 회전반경보다 낮은 깊이에서만 반응이 일어난다) 관능기의 확산문제가 고려되지 않아도 된다. 이

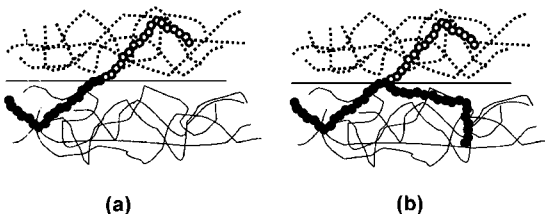


Fig. 7. Compatibilizer at the interface (a) diblock copolymer (b) graft block copolymer.

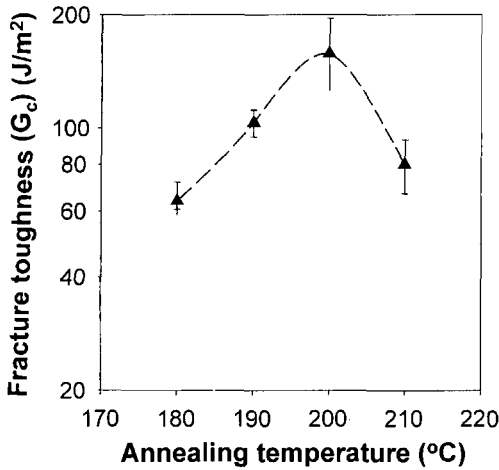


Fig. 8. Variation of fracture toughness between PP and Ny6 with annealing temperatures at two different irradiation conditions. Annealing time was 60 minutes. PP surface was irradiated with Ar⁺ ion-beam under O₂ environment. The lines are guides for the eyes.

렇게 표면 기능화된 PP를 Ny6와 일정한 온도에서 (PP의 용융온도보다 높고 나일론의 용융온도보다는 낮은 온도에서) 접합을 시킨 후 냉각시켜 계면 접합력을 비대칭 이중지렛대 (Antisymmetric Double Cantilever Beam) 방법을 이용하여 측정하였다.

그림 8은 기능화된 폴리프로필렌과 나일론6의 접합온도에 따른 파괴강도를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 파괴강도는 증가하다가 2000°C에서 최대치를 보인 후 감소한다. 계면에서 일어나는 반응은 화학반응으로써 폴리프로필렌과 나일론 사이에 공유 결합을 형성한다. 온도가 증가함에 따라서 파괴강도가 증가하는 것으로 보아 이는 물리적 상호작용에 의한 것이 아니다. 계면 접합력의 강도는 계면에서의 접합강도(adhesive strength)와 고분자 상내에서의 결합강도(cohesive strength)에 의하여 결정된다. 계면에서의 고유파괴에너지 값에 따라 이들 중 낮은 값을 가지는 기구를 따라서 파괴가 진행된다. 계면에서 반응에 의하여 접합공중합체가 형성되면 계면강화가 일어나게 되어 파괴는 결합강도에 따라서 진행되며 이때 폴리프로필렌의 항복응력이 나일론의 항복응력보다 훨씬 낮으므로 파괴는 폴리프로필렌 상에서 일어나게 된다. 온도에 따른 결합역학의 구조도를 그림 8에 표시하였다. 온도가 낮을 때에는 반응율이 낮으므로 반응하는 분자수가 상대적으로 적다. 이때 표면의

기능화된 폴리프로필렌 분자들은 다른 내부의 폴리프로필렌 분자들과 서로 엉켜 있다. 반응이 일어나면 폴리프로필렌 사슬은 Ny6사슬과 계면에서 반응하여 접합공중합체 또는 흡착된 사슬을 형성하게 된다. 온도가 올라감에 따라 반응은 더 많이 일어나게 되고 따라서 접합강도도 증가하게 된다. 온도가 더 올라가게 되면 반응은 많이 일어나지만 사슬들의 사행운동(reptation motion)도 활발히 일어나며 이에 따라 표면의 기능화된 사슬들과 PP영역내의 일반사슬들과의 엉킴이 감소하게 된다. 그 이유는 반응이 일어난 사슬들은 훨씬 더 긴 구조 재배치시간 및 이완시간 그리고 낮은 분산도를 갖게 되어 움직임이 적은 반면, 내부의 일반 폴리프로필렌 분자들은 활발히 움직일 수 있고 상대적으로 확산계수도 커서 에너지가 높은 계면보다는 내부의 낮은 에너지 쪽으로 이동하게 되어 결과적으로 계면 사슬과의 엉킴이 줄어들게 된다. 이들이 표면사슬들과 엉킴을 이루기 위해서는 내부 사슬들이 표면사슬들 쪽으로 이동하여 침투가 이루어져야 하지만 계면의 높은 에너지가 이를 방해한다. 폴리프로필렌 사슬의 사행운동시간은 0.1초 정도이고 이는 접합시간 60분에 비하면 아주 짧은 시간이어서 충분한 사슬들 간의 풀림이 일어나게 된다²⁷⁾. 따라서 온도가 올라감에 따라 결합강도는 파괴기구가 접합 파괴에서 엉킴 실패로 변형되고 접합강도는 일정한 값에 이르게 되지만 엉킴 실패에 의한 강도가 감소하게 되어 전체 파괴강도는 감소하게 된다.

이 결과는 최근의 분자 동력학법(MD)에 의한 전산모사 결과에서도 추론할 수 있다. 전산모사에서, 고분자사슬의 경우는 그들이 대부분 비결정체 내지는 반결정체 형태이며 사슬길이가 길기 때문에 일반적인 금속체나 세라믹재료들과는 달리 초기 구조생성에 여러 문제가 있다²⁸⁾. 고분자 사슬들의 초기 생성에는 일정부피를 가지는 격자모델(lattice model)과 사슬간의 길이를 변화시키는 비격자 모델(off-lattice model)이 있는데 최근에는 비격자 모델이 많이 쓰이고 있다²⁹⁾. 초기 격자구조와 사슬구조를 대응시킨 후 사슬과 사슬간의 상호작용 및 격자면 사이에서의 에너지들을 다 고려하여 전체계의 에너지를 최소화하는 위치를 정한 후, 이를 다시 이완시켜서 초기 구조를 형성한다. 이들 사슬들은 구슬-막대 형태와 구슬-스프링 형태의 결합으로 볼 수 있는데, 스프링-구슬 연결체로서 고분자 사슬을 생성시킨 후 평면내의

에너지가 Gaussian 분포를 갖는 사슬들로 유사하여 임의보행(random walk)과 배제부피(excluded volume) 원칙을 적용하고 속도-Verlet 알고리즘을 이용하여 연속공간에서 분자동역학 모사를 행하였다³⁰. 각 사슬 간에는 Leonard-Jones 포텐셜과 FENE(finite extensible non-linear elastic) potential을 적용하였다. 사슬이 완전히 유연 사슬이 아니므로 각 단량체 간에 벤딩 포

텐셜도 적용하였다. 사슬길이는 250으로 하고 면적당 밀도는 0.008로 하였다. 그림 9는 윗면을 당겨서 연신할 때 연신온도와 접합사슬이 끊어질 때 발생하는 일의 적분 값을 나타낸 것이다. 여기서 온도는 연신할 때의 온도이므로 위의 접합실험에서의 온도와는 다르지만 오랜 시간이 지난 후 도달하는 일정값은, 시간이 사슬의 사행 운동에 의한 확산시간보다 길고 표면에서의 접합은 강하게 흡착되어 있으므로, 결국 흡착된 고분자사슬이 끊어지면서 얻은 값이다. 그림 10에서 보면 온도가 0.6 (e/kB)일때 최대치에 이르게 되는데 이때는 양쪽에서 사슬들이 충분히 얽혀있으므로 높은 값을 갖지만 그 이상의 온도일 때는 용융체내의 사슬과의 엉킴이 풀리게 되어 파단에 소요되는 일은 감소하게 된다. 따라서 이 결과는 앞서의 파괴강도의 접합온도에 대한 극대치의 등장 이유를 간접적으로 설명해 주고 있다.

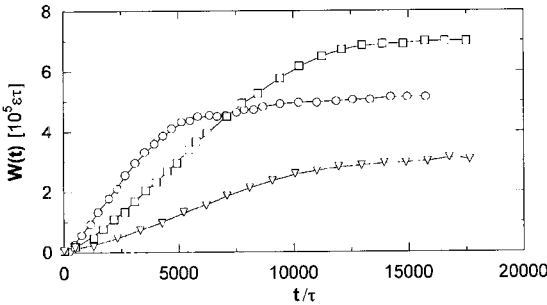


Fig. 9. Total integrated work $W(t)$ vs time as a function of temperature for $N_c=250$ and pulling velocity $v=0.0167 \sigma \tau^{-1}$: $\circ=0.3$, $\square=0.6$, $\triangle=1.0$ (in ϵ/k_B unit). Here, σ and ϵ set the length and energy scales, $\tau=(m/\epsilon)^{1/2}$, m =bead mass, k_B =Boltzman constant.

참고 문헌

1. R. R. Birge: 9th Conference on Molecular Nanotechnology, Santa Clara, CA (2001).
2. W. B. Choi, D. S. Chung, Y. H. Lee and J. M. Kim: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 3129.
3. J. D. Hood, M. Bednarski, R. Graust, s. Guccione, R. A. Reisfeld, R. Xiang and D. A. Cheresch: Science, **296** (2002) 2404.
4. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, J. J. Lauhon, K.-H. Kim and C. M. Lieber: Science, **294** (2001) 1313.
5. C. Gorman: Nanoscale Materials Chemistry, Introductory Tutorials on Foundations of Nanotechnology, Foresight Institute (2001).
6. P. Holister and T. E. Harper: The Nanotechnology Opportunity Report, vol 1., CMP-Cientifica (2002).
7. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Sept. 1999.
8. Theory and Modeling in Nanoscience, Report of the May 10-11, 2002 Workshop, DOE, San Francisco, USA.
9. 중점 전략 연구 분야의 테크놀로지 로드맵 정립에 관한 연구(UCN2287-7152-9), p123, 기초기술연구회 (2002).
10. 유병덕, 김한철: to be published (2003).
11. Sang Pil Kim, Yong-Jae Chung, Seung-Cheol Lee, Kwang Ryeol Lee and Kyu-Hwan Lee: J. Appl. Phys. in press (2003).
12. Sang Pil Kim, Seung-Cheol Lee, Kwang Ryeol Lee and Yong-Jae Chung: to be published (2003).
13. Y. Seo, H. Kim and K. Lee: Macromolecules, **35** (2002)

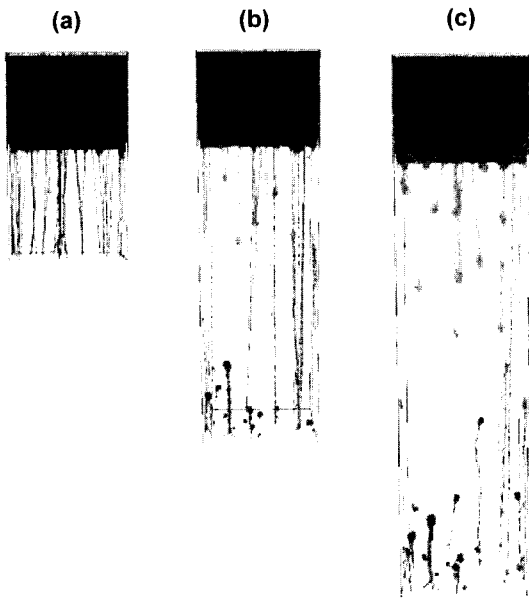


Fig. 10. Chain configuration at three times during a tensile pull simulation for $N_c=250$ with $T=0.3 \epsilon/k_B$, pulling velocity $=0.167 \sigma \tau^{-1}$. Elapsed times shown are (a) 300τ , (b) 900τ , (c) 1200τ . The dark side are filled with melt molecules. Part of the attached molecules are broken with pulling.

- 1267.
14. T. Dietl: *Semicond. Sci. Technol.*, **17** (2002) 377.
 15. A. Voter *et al.*: *MRS Symp.Proc.*, **175** (1987).
 16. C. Vailhe *et al.*: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 2559.
 17. N.R. Shivaparan: *Surf. Sci.*, **476** (2001) 152.
 18. D. R. Paul and C. B. Bucknall: *Polymer Blends*, Vol.1 and 2, John-Wiley Sons, New York, 2000.
 19. S. Datta and D. J. Lohse: *Polymeric Compatibilizers*, Hanser, Munich, 1996.
 20. G. O. Shonaik and G. P. Simon: *Polymer Blends and Alloys*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
 21. H. J. Kim, K. Lee, Y. Seo, S., Kwak and S. Koh: *Macromolecules*, **34** (2001) 2546.
 22. E. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervert, L. Leger and C. Creton: *Macromolecules*, **29** (1996) 774.
 23. C. Creton, E. J. Kramer and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **24** (1991) 1846.
 24. G. H. Fredrickson: *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3440.
 25. B. O'Shaughnessy and D. Vavylonis: *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3444.
 26. J. S. Schulzie, J. J. Cernohous, A. Hirao, T. P. Lodge and C. W. Macosko: *Macromolecules*, **33** (2000) 1191.
 27. H. J. Kim, K. Lee and Y. Seo: *Macromolecules*, **35** (2002) 1137.
 28. K. Binder: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford, England, 1995.
 29. W. L. Mattice and U. W. Sutter: *Conformational Theory of Large Molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
 30. S. W. Sides, G. S. Grest and M. J. Stevens: *Macromolecules*, **35** (2002) 566.