

나노튜브 연구 및 CMP 공정에 분자동역학 응용

이 글에서는 분자동역학 방법을 사용한 최근의 새로운 나노튜브에 관한 연구 내용 및 화학-기계적 연마(CMP : Chemical Mechanical Polishing) 공정 모델링에 관한 연구를 간략히 소개하고자 한다.

글·황호정 / 중앙대학교 전자전기공학부, 교수
e-mail · hjhwang@cau.ac.kr

글·강정원 / 중앙대학교 기술과학연구소, 연구원

이 글에서는 분자동역학 방법을 사용한 최근의 새로운 나노튜브에 관한 연구 내용 및 화학-기계적 연마(CMP : Chemical Mechanical Polishing) 공정 모델링에 관한 연구를 간략히 소개하고자 한다.

새로운 나노튜브 예측 및 특성 연구

1991년 탄소 나노튜브⁽¹⁾가 발견된 이래 나노튜브는 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔다. 직경이 작고, 길이가 길며, 열적, 기계적, 화학적 성질이 뛰어난 점들 때문에 정보전자소재 분야에서 매우 주목 받는 물질이다⁽²⁾. 또한 구조가 단순하기 때문에 이론 과학자들이 계산을 통해 나노튜브의 성질들 중 많은 부분을 이론적으로 해석하기도 했다⁽³⁾. 실리콘은 주기율표 상에서 탄소 바로 밑에 위치하는 원소로서 실리콘으로 이루어진 여러 형태의 나노물질들이 알려져 있다. 그 중에서도 1차원 실리콘 나노와이어는 산업적으로 응용성이 높을 것으로 예상된다. 그러나 탄소 나노튜브와 비슷한 형태를 갖는 실리콘 나노튜브는 아직 합성된 바가 없다. 탄소와 실리콘이 모두 동일한 원자수를 가지고 모두 다이아몬드 구조를 가짐에도 불구하고, 탄소와 실리콘의 화학결합 방식에는 차이가 있다. 예를 들어

서, 탄소의 경우에는 sp^2 공유결합이 더 안정한 반면에 실리콘의 경우에는 sp^3 공유결합이 더 안정하다. 그러므로 탄소의 경우에는 sp^2 공유결합만을 가지는 흑연, 플러렌, 탄소 나노튜브 등이 쉽게 형성되지만, 실리콘의 경우에는 다이아몬드 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 많은 연구자들이 실리콘 나노튜브의 존재 가능성에 관하여 연구하여 왔다.

미국 Kentucky 대학의 Menon과 Richter는 GTBMD(generalized tight-binding molecular dynamics) 방법을 사용하여 일차원적인 실리콘 나노와이어의 구조를 예측하였다⁽⁴⁾. 초미세 실리콘 나노와이어 구조는 내부 중심 부분이 빈 나노튜브 구조로 안정화되었으며, 이들 나노튜브 구조는 단일벽(single-wall) 실리콘 나노튜브

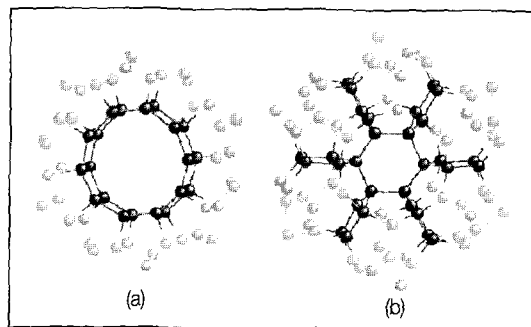


그림 1 내부가 텅빈 실리콘 나노와이어 구조 예측⁽⁴⁾

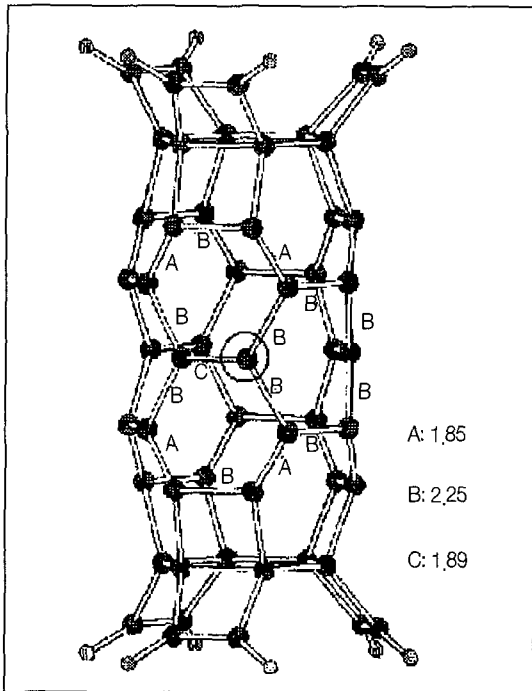


그림 2 실리콘 나노튜브 구조 예측⁽⁶⁾

브 구조가 아닌 다중 벽 실리콘 나노튜브 구조와 약간 닮은 형태로 된 것을 보여주었다. 실리콘의 경우 sp^3 화학결합이 안정하므로 실리콘 나노튜브의 대부분은 sp^3 화학결합을 하고 있으며 표면 원자들만이 sp^2 화학결합을 하고 있다. 따라서 실리콘 나노튜브의 대부분이 sp^3 결합을 가지도록 구성된 다중벽 구조에서 실리콘 나노튜브가 발견될 수 있다는 것을 보여주었다.

Li 등은 full-potential linear-muffin-tin-orbital molecular dynamics 방법을 사용하여 초미세 실리콘 나노와이어가 삼방정계(trigonal)로 안정화 된다는 것을 보여주었으며, 탄소 나노튜브와 유사한 구조로 안정화된 실리콘 나

노튜브 구조를 예측하였다⁽⁵⁾. Zhang 등⁽⁶⁾은 양자화학적 계산법을 이용하여 가상적인 탄소 나노튜브, 탄소 나노와이어, 실리콘 나노튜브, 실리콘 나노와이어에 대해 연구하였다. 나노튜브는 암체어(armchair) (3,3) 구조에 대해 연구되었다. 먼저 나노와이어의 경우를 보면 탄소, 실리콘 모두 안정한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 즉, 모두 sp^3 혼성을 이루면서 서로 단일결합으로 연결되므로 안정성면에서 뛰어나다. 탄소 나노튜브의 경우는 C-C 결합이 이중결합과 단일결합이 아닌 1.5중 결합과 유사한 형태로 나타난다. 즉, 가장 짧은 결합길이의 가장 긴 결합길이의 차이는 0.06\AA 에 불과하다. 실리콘 나노튜브의 경우에도 이와 비슷한 현상이 나타나기는 하나 결합길이의 차이가 0.40\AA 에 달하며, 구조 또한 표면이 탄소 나노튜브의 경우에서와 같이 매끄럽지 못하고 주름 잡힌 구조를 가지기 때문에 직경도 일정치 않다. 이 중국의 과학자들은 2002년 9월에 실리콘 나노튜브의 존재 가능성을 다시 한 번 보여주었다. Zhang 박



그림 3 실리콘 나노튜브 합성⁽⁶⁾

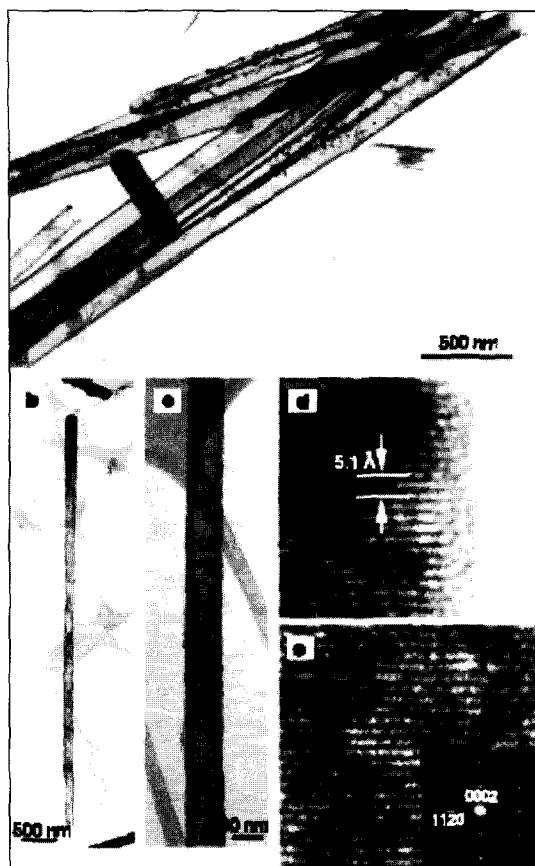
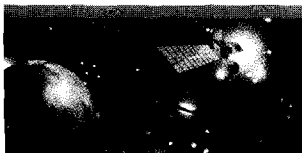


그림 4 GaN 나노튜브 합성⁽⁷⁾

사 연구팀은 양자화학적 계산법을 이용하여 가상적인 탄소 나노튜브, 탄소 나노와이어, 실리콘 나노튜브, 실리콘 나노와이어에 대해 연구하였다. 나노튜브는 암체어 (3,3) 구조에 대해 연구되었다. 먼저 나노와이어의 경우를 보면 탄소, 실리콘 모두 안정한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 즉, 모두 sp^3 혼성을 이루면서 서로 단일결합으로 연결되므로 안정성면에서 뛰어나다. 탄소 나노튜브의 경우는 C-C 결합이 이중결합과 단일결합이 아닌 1.5중 결합과 유사한 형태

로 나타난다. 즉, 가장 짧은 결합길리와 가장 긴 결합길리의 차이는 0.06\AA 에 불과하다. 실리콘 나노튜브의 경우에도 이와 비슷한 현상이 나타나기는 하나 결합길리의 차이가 0.40\AA 에 달하며, 구조 또한 표면이 탄소 나노튜브의 경우에서와 같이 매끄럽지 못하고 주름 잡힌 구조를 가지기 때문에 직경도 일정치 않다.

그들은 탄소와 실리콘의 이러한 차이를 두 가지로 해석하였다. 첫째, 탄소의 2s, 2p 오비탈의 에너지 차이가 실리콘의 경우에 비해 두 배정도 되기 때문에 따라서 상대적으로 실리콘은 sp^3 혼성이 유리하지만 탄소의 경우는 주위 상황에 따라 쉽게 sp , sp^2 , sp^3 혼성을 이루면서 안정한 구조를 이룬다. 둘째, 원자간 거리가 실리콘의 경우 탄소에 비해 길기 때문에 상대적으로 약한 π 결합을 하기 때문이다. 일반적으로 결합의 세기를 보면 크기(order) 하나 차이가 난다. 그러나 그들의 연구 결과는 실리콘 나노튜브의 존재 가능성은 여전히 남아 있다는 것을 보여준다.

유사한 상황은 BN와 GaN, AlN 사이에서도 있어 왔다. BN 나노튜브가 합성되어 왔으나, 최근까지 GaN, AlN 나노튜브들은 합성되지 못하였다. 그러나 GaN 나노튜브⁽⁷⁾와 AlN 나노튜브⁽⁸⁾가 원자단위 시뮬레이션을 통하여 예측되었었다. 최근 실리콘 나노튜브의 압축, 확장, 비틀림, 열적 특성에 관하여 분자동역학을 통하여 연구하였으며, BN, Al, GaN 나노튜브의 특성에 관하여 역시도 분자동역학 시뮬레이션을 통하여 연구하였다^(9~14).

분자동역학 등을 이용한 이론적 연구에

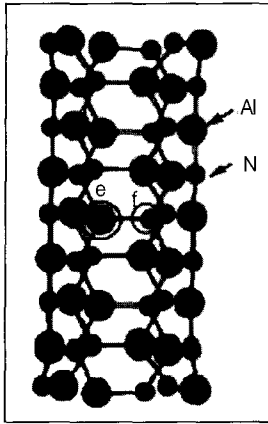


그림 5 AlN 나노튜브 예측⁽⁶⁾

이어서 최근 실리콘, GaN, AlN 등의 나노튜브 등이 실험적으로 합성되었다. 중국 연구팀은 화학 기상 증착 방법과 양극 알루미늄 산화(AAO : Anodic Aluminum Oxide) 주형을 이용하여 세계 최초로

실리콘 나노튜브를 합성하였고⁽¹⁵⁾, 국내에서도 최근 AAO와 분자 빔 에피 증착법(MBE : Molecular Beam Exptitaxy)을 사용하여 실리콘 나노튜브를 합성하였다⁽¹⁶⁾. 2003년에는 GaN⁽¹⁷⁾, 2004년에 AlN⁽¹⁸⁾ 나노튜브 또한 실험적으로 합성되어 측정되었다.

화학-기계 연마공정 모델링

나노입자와 기판 표면 사이의 상호작용을 기초로 하는 화학-기계 연마공정(CMP) 기술은 최근 산업 전반에 걸쳐 그 응용 범위가 점차 증가하고 있으며, 차세대 나노구조 제작의 핵심기술이 될 것으로 전망되고 있다. 특히 이 기술은 초미세 반도체 공정에 있어서 핵심기술로 자리잡고 있는 실정이다^(19, 20). 이와 같이 CMP 기술의 중요성과 급속한 발전에도 불구하고 아직까지 CMP 공정은 반도체 제반 공정 중에서 일어나는 물리적 화학적 반응에 관한 근본적인 이해가 가장 부족한 영역으로 남아있어 CMP를 이용하

는 차세대 나노소자 및 반도체소자 공정개발에 가장 큰 장애 요인이 될 것으로 인식되고 있다^(19, 20). CMP 공정을 이해하기 위해서는 슬러리 속에 포함되어있는 절삭용 나노입자와 기판표면 사이 상호작용에 관한 더욱 정확한 물리·화학적 반응연구가 필수적이다. 그러나 CMP는 지금까지 학술적 연구에 기초하여 개발되기보다는 산업체에서의 경험적 지식에 주로 의존하여 개발, 발전되어 온 특징으로 인해 공정 과정상에 나

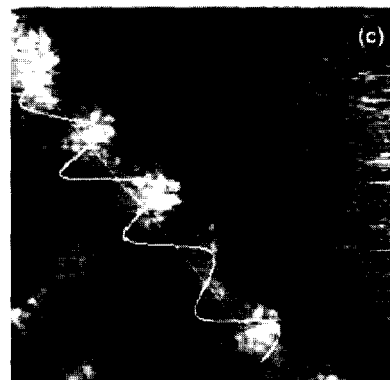
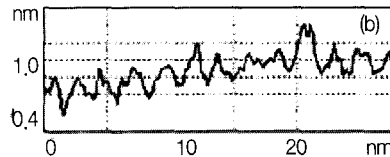
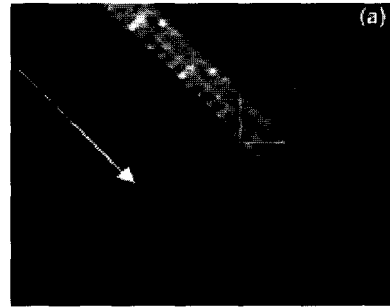
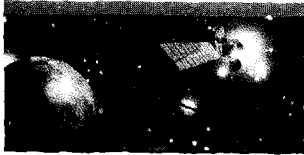


그림 6 알루미늄 나노튜브 합성⁽¹⁸⁾



타나는 여러가지 현상들에 관한 기본적인 이해가 매우 부족하고 정확한 공정 결과 예측이 어려울 뿐 아니라, 공정개선을 위한 새로운 방안제시가 더욱 어려워지고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 슬러리 속의 절삭용 구형 나노입자와 기판 표면 사이의 상호작용을 포

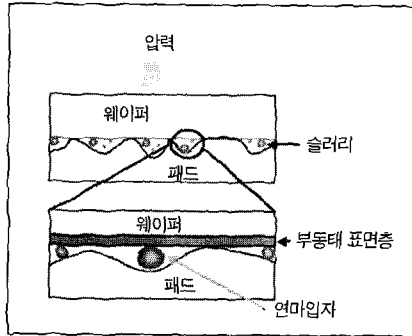


그림 7 CMP 공정에 관한 나노 영역의 개략도

함하는 물리·화학적 현상들이 분자동역학을 이용한 원자단위에서 해석되어야 할 필요가 있다.

대부분의 이전 연구들은 CMP 공정 실제와는 다른 형태의 모델, 즉 AFM 팁 또는 나노미터 영역의 다이아몬드 절단기(cutter) 등을 이용하여 실리콘 및 금속 표면에 나노 영역 흡집 내기 또는 절단에 관한 것이다. 일정 압력하에서 고정된 물체에 의한 기판 표면 마모 및 평탄화에 관한 것이 기초하여 수행되었다^(21~36). 그러나 CMP의 기술적 중요성을 고려할 때 CMP의 실제와 가장 유사한 일정압력이 작용하는 구형 나노입자와 기판 표면 사이 상호작용 및 고정되어 있지 않고 일정 압력이 작용함과 동시에 이동성 있는 구형 나노입자와 기판 상호작용에 관한 모델로써 연구가 반드시 수행되어야만 한다.

지금까지 연구된 대부분의 모델은 기계적 표면 평탄화인 MP(Mechanical Planarization)에 관한 연구에 집중되어져 왔으며, 최근에서야 CMP에 관한 연구가 시작되었다^(27, 28). 1980년대 후반 이후 미국

Lawrence Livermore National Laboratory의 연구자들은 나노영역의 다이아몬드 절단기에 관하여 나노영역에서 분자동역학 시뮬레이션을 수행하기 시작하였으며, 이후 미국과 일본 및 몇몇 나라의 연구자들이 이와 관련된 연구를 수행하여 왔다. 이와 관련된 분자동역학을

적용한 MP 분야에서 최근 연구동향은 참고 문헌 21~23과 30에 요약 정리되어 있다. 그러나 이러한 연구들은 실제 CMP에서 사용되는 구형 나노입자의 다양한 운동 양식에 따른 특성에 관한 연구가 아니라 나노영역에서 나노 절단기에 의한 표면 구조 변화에 대하여 집중되어 있다.

최근 구형 나노입자와 기판 사이의 상호작용에 관한 원자단위연구가 수행되었다⁽²⁸⁾. 이전의 고정된 팁모양의 압자(indenter)나 절단기 대신 이들은 구형의 압자를 사용하여 연구하였으나 일정 압력이 작용하는 구형 나노입자의 이동성에 따른 표면 변화 특성에 관한 연구는 수행되지 않았다. Zhang과 Tanaka⁽³³⁾는 다이아몬드 구형 나노입자와 실리콘 기판 사이 상호작용을 나타내는 보다 실제에 가까운 모델을 적용하여 분자동역학 방법으로 구형 나노입자의 2차원적인 미끄러짐(slipping) 작용과 3차원적인 구름(rolling) 작용에 의한 실리콘 표면 변화 특성 차이를 연구하였다. 이 연구는 CMP에서와 같이 압력이 작용하는 구형 나노입자와 기판 표면 사이의 실질적

인 물리작용을 연구하였으나, 화학적 영향이 고려되지 않았고 압력 및 이동 속도 등을 고려한 체계적인 연구는 수행되지 못하였다. 최근 일본의 과학자들은 양자Tight-Binding 분자동역학 방법을 사용하여 수소화된 실리콘 표면과 실리콘 산화물 절삭용 나노입자와의 상호작용을 연구하였다⁽²⁷⁾. 이는 실리콘 표면에 대한 실질적인 공정에 가까운 모델이었지만, 컴퓨터 계산을 고려하여 단지 100여 개의 원자를 사용하여 평평한 표면에서의 짧은 시간 동안의 반응 현상만을 연구하고 있는 실정이다. 이와 같이 CMP 공정을 원자단위에서 연구함으로써 CMP 공정에 관한 원자단위 메커니즘을 이해할 뿐 아니라 원자단위 CMP 공정 모델링 및 시뮬레이터를 개발에 관한 연구가 진행 중이다.

그림 8은 나노연마제에 작용하는 힘이 $9\text{eV}/\text{\AA}$ 인 경우, 분자동역학 시뮬레이션을 사용하여 나노연마제가 표면 위를 굴러간 거리에 따른 표면 마모 및 기판 원자구조 변화를 보여준다. 나노연마제가 굴러감에 따라 기판에 단층

(dislocation)의 발생과 단층 이동을 관찰할 수 있다. 나노연마제가 기판에 압력을 가하기 때문에, 나노연마제 아래 부분에 단층이 발생되고, 나노연마제가 굴러감에 따라서 단층이 표면으로

이동하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 CMP 공정에서 나노연마제의 삽입과 구름현상으로 인한 기판의 단층 형성 및 이동은 중요한 현상인 것을 알 수 있다.

맺음말

본격적인 나노기술시대에 도달함에 따라서 나노영역에서 원자들의 거동을 살펴봄으로서, 새로운 나노물질 연구, 나노구조 특성 연구, 나노전자/기계소자 동작 특성 등을 연구할 수 있다. 또한 분자동역학 시뮬레이션을 통하여 나노영역에서 발생하는 공정을 이해할 수 있도록 도와주어, 공정 예측, 공정 개발 등에 응용될 수 있다. (<http://semilab3.ee.cau.ac.kr>)

참고 문헌

- (1) Iijima, S., 1991, Nature Vol. 354, p. 56.
- (2) Qian, D., G. Wagner, J. Liu, W. K., Yu, M.F. and Ruoff, R. S., 2002, Appl. Mech. Rev. Vol. 55, p. 495.
- (3) Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V. and Brenner, D. W., 2002, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 27(3/4), pp. 227~356.
- (4) Menon, M. and Richter, E., 1999, Phys. Rev. Lett. Vol. 83, p.792.
- (5) Li, B., Cao, P., Zhang, R.Q. and Lee, S.T., 2002, Phys. Rev. B Vol. 65, 125305.
- (6) Zhang, R. Q., Lee, S. T., Law, C. K., Li, W. K. and Teo, B.K., 2002, Chem. Phys. Lett. Vol. 364, p. 251.
- (7) Lee, S.M., Lee, Y.H., Hwang, Y.G., Elsner, J., Porezag, D. and Frauenheim,

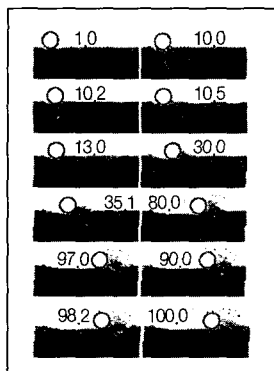


그림 8 일정 압력이 작용할 때 구름 거리에 따른 구리 표면 평탄화

- Th., 1999, : Phys. Rev. B Vol. 60, p. 788.
- (8) Zhang, D. and Zhang, R.Q., 2003 : Chem. Phys. Lett. Vol. 371, 426.
- (9) Kang, J. W. and Hwang, H. J., 2004, Molecular Simulation Vol. 30, p. 29.
- (10) Kang, J. W., K. R. B. and Hwang, H. J., 2004, Modell. and Simul. Mater. Sci. Engin. Vol. 12, 1.
- (11) Kang, J. W., Hwang, H. J., Choi, W. Y.g. Song, K. O., Byun, K. R., Kwon, O. K. and Kim, W.W., 2003, J. Korean Phys. Soc. Vol. 43, p. 372.
- (12) Byun, K. R., Kang, J. W. and Hwang, H. J., 2003, J. Korean Phys. Soc. Vol. 42, p. 635.
- (13) Kang, J. W. and Hwang, H. J., 2003, Nanotechnology Vol. 14, p. 402.
- (14) Kang, J. W., Seo, J. J. and Hwang, H. J., 2002, J. Nanosci. Nanotech. Vol. 2, p. 687.
- (15) Sha, J., Niu, J., Ma, X., Xu, J., Zhang, X., Yang, Q. and Yang, D., 2002, Adv. Mat. Vol. 14, p. 1219.
- (16) Jeong, S. Y., Kim, J. Y., Yang, H. D., Yoon, B. N., Choi, S. H., Eum, S. J., Yang, C. W. and Lee, Y. H., 2003, Adv. Mater. Vol. 15, p. 1172.
- (17) Goldberger, J., He, R., Zhang, Y., Lee, S., Yan, H., Choi, H.-J. and Yang, P., 2003, : Nature Vol. 422, p. 599.
- (18) Balasubramanian, C., Bellucci, S., Castrucci, P., De Crescenzi, M., Bhoraskar, S.V., 2004, Chem. Phys. Lett. Vol. 383, p. 188.
- (19) Singh, R. K. and Bajaj, R., 2002 MRS Bulletin Vol. 27, p. 743.
- (20) Singh, R. K., Lee, S.-M., Choi, K.-S., Basim, G. B., Choi, W., Chen, Z. and Moudgil, B. M., 2002 MRS Bulletin Vol. 27, p. 752.
- (21) Komanduri, R., Chandrasekarna, N. and Raff, L. M., 2000, Wear Vol. 230, p. 60.
- (22) Komanduri, R., Chandrasekarna, N. and Raff, L. M., 2001, Mater. Sci. Eng. A Vol. 311, p. 1.
- (23) Komanduri, R. and Raff, L. M., 2001, Proc. of the I. Mech. E. (Lon) B Vol. 215, p. 1639.
- (24) Fang, T. H., Jian, S. R. and Chuu, D. S., 2002, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 41 Pt. 2, L1328.
- (25) Fang, T. H., Weng, C. I. and Chang, J. G., 2002 Surf. Sci. Vol. 501, 138.
- (26) Fang, T. H. and Weng, C. I., 2000, Nanotechnology Vol. 11, 148s.
- (27) Yokosuka, T., Kurokawa, H., Takami, S., Kubo, M., Miyamoto, A. and Imanura, A., 2002, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 41 Pt. 1, p. 2411.
- (28) Feichtinger, D., Derlet, P. M. and Van Swygenhoven, H., 2003, Phys. Rev. B Vol. 67, 024113.
- (29) Ye, Y., Biswas, R., Bastawros, A. and Chandra, A., 2002, Appl. Phys. Lett. Vol. 81, p. 1875.
- (30) Ye, Y., Biswas, R., Morris, J.R., Bastawros, A. and Chandra, A., 2003, Nanotechnology Vol. 14, p. 390.
- (31) Kim, J. D. and Moon, C. H., Mater. J., 1996, Proc. Tech. Vol. 59, p. 309.
- (32) Zhang, L. and Tanaka, H., 1997 Wear Vol. 211, p. 44.
- (33) Zhang, L. and Tanaka, H., 1998, Tribology Int. Vol. 31, p. 425.
- (34) Nozaki, T., Doyama, M., Kogure, Y. and Yokotsuka, T., 1998, Thin Solid Films Vol. 334, p. 221.
- (35) Doyama, M., Nozaki, T. and Kogure, Y., 1999, Nucl. Instru. Meth. Phys. B Vol. 153, p. 147.
- (36) Doyama, M., Nozaki, T., Kogure, Y. and Yokotsuka, T., 1999 Nanostructured Mater. Vol. 12, p. 333.