

DFT를 이용한 Si (001) 기판의 에피택시 NiSi 구조 연구

김대희 · 서화일* · 김영철†

†한국기술교육대학교 신소재공학과, *정보기술공학부

Structural Study of Epitaxial NiSi on Si (001) Substrate by Using Density Functional Theory (DFT)

Dae Hee Kim, Hwa Il Seo* and Yeong Cheol Kim†

†Dept. Materials engineering,

*School of Information Technology, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

An epitaxial NiSi structure on Si (001) substrate was studied by using density functional theory (DFT). Orthorhombic- and B2-NiSi structures were compared first. B2 structure was further considered as it has same crystal structure as Si and the lattice mismatch between B2 and Si is small, compared to orthorhombic-NiSi. The lattice parameters of x- and y-direction in B2-NiSi structure were modified to match with those in Si (001). The size reduction of the lattice parameter of B2-NiSi to match with that of Si increased the lattice parameter of z-direction by 10.5%. Therefore, we propose that an optimum structure of NiSi for epitaxial growth on Si (001) is a tetragonal structure.

Key Words : NiSi, B2-NiSi, tetragonal structure, interface, DFT

1. 서 론

금속실리사이드 물질은 complementary metal oxide semiconductor (CMOS)에서 source, drain 및 gate의 접촉 저항을 감소시키는데, 이는 저전력과 고속 소자의 구현에 필수적인 요소이다. 대표적인 금속실리사이드 물질로 titanium silicide (TiSi_2) 또는 cobalt silicide (CoSi_2), nickel monosilicide (NiSi) 등이 있다. NiSi는 낮은 형성온도, 적은 실리콘 소모량, 선폭이 줄어들어 따른 면저항의 감소 등의 장점 때문에 차세대 금속실리사이드 물질로 주목받고 있으며, 최근에는 나노 스케일 소자에 일부 적용되고 있다. 하지만 NiSi는 그 동안 사용되어 오던 TiSi_2 또는 CoSi_2 에 비해 열안정성이 열악하다. NiSi의 열안정성 개선에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있는 가운데, 최근에는 Pd, Pt, 또는 Rh 원소를 첨가하여 열안정성을 향상시킨 연구가 보고되고 있다[1-5].

NiSi는 orthorhombic 구조($a=5.175 \text{ \AA}$, $b=3.332 \text{ \AA}$, $c=5.609 \text{ \AA}$)와 B2 구조($a=2.85 \text{ \AA}$)가 있다[6, 7]. Orthorhombic-NiSi는 에너지 관점에서 B2-NiSi보다 더욱 안정하여 일반적인 구조로 알려져 있다. 하지만 Si와 접촉하여 계면을 형성하면 격자상수의 차이로 안정한 계면을 형성하기가 어렵다. B2-NiSi는 Si와 같은 cubic 구조이고 격자상수 차이도 적은 편이라 Si와 안정한 계면을 형성하기가 용이한 것으로 판단된다. 본 연구에서는 density functional theory (DFT) 법을 이용한 계산을 통하여 orthorhombic과 B2-NiSi 구조의 안정성을 비교하였다. 또한 B2-NiSi가 Si와의 에피택시(epitaxy) 계면을 형성하도록 B2-NiSi의 격자상수를 변형하여 최적의 B2-NiSi 구조를 계산하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)로 구성된 first-principle local density approximation (LDA)을 이용하여 수행되었다[8]. 전자와 이온

†E-mail : yckim@kut.ac.kr

간의 potential은 ultrasoft pseudopotential이며, 전자 바닥상태를 계산하기 위해 residual minimization scheme-direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)를 사용하였다[9, 10]. 사용한 cutoff 에너지는 500 eV이고, k-point mesh는 Monkhorst-Pack이며 $4 \times 4 \times 4$ 크기를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 cutoff 에너지와 k-point mesh는 격자상수와 에너지가 잘 수렴하는 값으로 결정되었다.

현재까지 알려진 정보를 바탕으로 NiSi의 orthorhombic과 B2 구조의 최적화된 격자 구조를 계산하였다. 일차적으로 단위셀에 대하여 계산하였다. 입력파일에 단위셀의 격자 길이가 변하도록 허용하였다. 이차적으로 B2-NiSi단위셀의 8배인 $2 \times 2 \times 2$ 초격자구조(superlattice structure)에 대하여 같은 계산을 반복하여 일차에서 계산된 값과 비교하여 차이가 있는지 확인하였다. Si과 접촉했을 때의 B2-NiSi의 안정한 격자 구조를 연구하기 위해 $2 \times 2 \times 2$ 초격자구조의 x 축과 y 축의 길이는 Si 길이와 같도록 고정하고 z 축을 변수로 하여 최적화된 z 축의 길이를 계산하였다. 또한 B2-NiSi $2 \times 2 \times 4$ 초격자구조를 계산하여 $2 \times 2 \times 2$ 초격자구조의 결과값과 비교하여 차이가 있는지 확인하였다. Orthorhombic-NiSi의 경우 단위격자에 들어있는 Ni과 Si의 수는 각각 4개로 총 8개이다. B2-NiSi는 관점에 따라서 Ni 또는 Si 원자가 중앙에 올 수 있다. 본 연구에서 사용한 B2-NiSi는 Si이 중앙에 있는 경우로, 단위격자에 들어있는 Ni과 Si의 수는 총 2개이다.

3. 결 과

Fig. 1은 NiSi의 (a) orthorhombic과 (b) B2 단위격자 구조를 보여준다. Orthorhombic-NiSi는 pseudo-hexagonal orthorhombic 구조이며, 변형된 (distorted) NiAs 구조로 볼 수도 있다[11]. Ni과 Si은 $4c$ (site symmetry m) 자리를 차지하고 있고, 위치 변수는 각각 $(x, 0.25, z)$ 와 $(x, 0.75, z)$ 이다. B2-NiSi는 기본적으로 simple cubic (SC) 구조이다. Si 원자가 단위격자의 중심에 위치할 경우, 8개의 Ni 원자는 단위격자의 모서리에 각각 존재하게 된다.

Table 1은 NiSi의 orthorhombic과 B2 구조의 격자 상수에 대한 문헌값과 본 연구에서 계산한 값을 보여준다. Orthorhombic-NiSi의 경우 a 와 b , c 는 각각 1.5%, 0.8%, 2.3% 정도의 수축이 있었다. B2-NiSi의 경우도 약 1% 정도 감소하였다. VASP 코드는 절대온도 0K에서의 계산이므로 상온에서 측정된 문헌값보다 일반적으로 값이 작아진다.

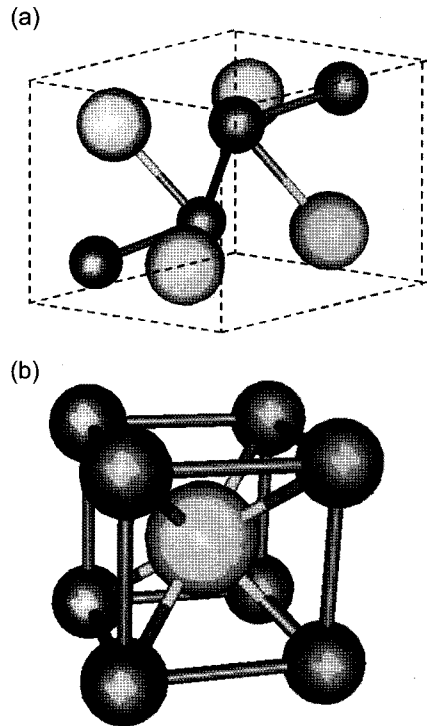


Fig. 1. Unitcell structures of (a) orthorhombic-NiSi and (b) B2-NiSi. Light gray (light blue in color) spheres are Si atoms and dark gray (green in color) spheres are Ni atoms.

Table 1. Lattice parameters and energies of NiSi from literature and calculation

Material	NiSi			
	Orthorhombic			B2
Structure	a	b	c	a
Literature(\AA)*	5.175	3.332	5.609	2.85
Calculation(\AA)	5.096	3.307	5.478	2.82
Difference(%)	-1.53	-0.75	-2.34	-0.92
Energy(eV)	-13.75			-13.22

*[6, 7]

Orthorhombic-NiSi는 Ni원자 한 개와 Si원자 한 개가 갖는 에너지가 -13.75 eV로, -13.22 eV를 갖는 B2-NiSi보다 에너지 관점에서 안정하다. 하지만, Si과 접촉하였을 때 실리콘과 같은 격자구조를 이루고, 또한 두 결정 간의 격자상수의 차이 (약 4.4%)가 적어 에피택시 계면을 이루기 위해서는 B2-NiSi가 orthorhombic-NiSi보다 더 유리할 수 있다.

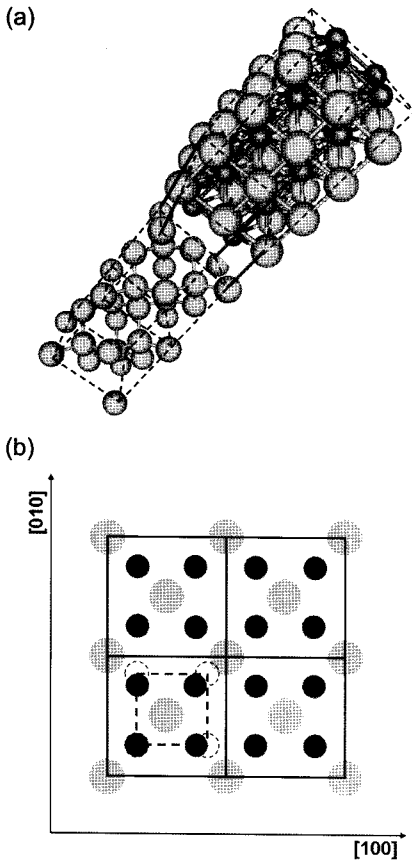


Fig. 2. (a) The superlattice structure of B2-NiSi/Si(001) and (b) planar view of the interface layer of B2-NiSi/Si(001). Light gray (light blue in color) spheres are Si atoms and dark gray (green in color) spheres are Ni atoms.

Fig. 2 (a)는 B2-NiSi 2x2x4 초격자와 Si 1x1x2 초격자가 접촉하여 계면을 형성하는 구조를 보여준다. B2-NiSi는 Si의 격자상수보다 약 4.4% 더 크다. Fig. 2 (b)에서 점선으로 표시된 원은 일반적인 B2-NiSi의 Ni 원자의 위치이다. NiSi의 x와 y축 방향의 격자상수를 4.4% 줄이면, Si와 격자상수가 같아져 그림 2 (b)에서 연회색 구의 위치에 Ni이 놓이게 되어 Si 기판과 에피택시인 NiSi 박막이 된다.

Fig. 3은 B2-NiSi 2x2x2 초격자구조의 x축과 y축의 길이를 Si의 격자상수와 같게 하고, z축의 길이를 변화시켰을 때, 초격자의 에너지 변화를 보여준다. B2-NiSi 초격자는 z축의 길이가 10.5% 증가하였을 때 에너지 관점에서 가장 안정하였다. 즉, NiSi는 B2 구조가 아닌 tetragonal 구조로 변형되는 것이 가장 낮은 에너지 값을 가졌다. 그리고 tetragonal-NiSi에서 Ni 원자

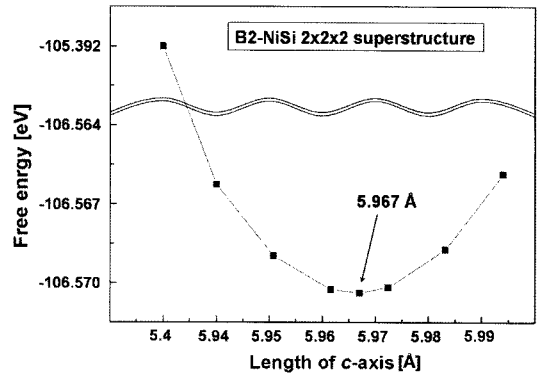


Fig. 3. Total energy variation as a function of c-axis length in B2-NiSi 2x2x2 superstructure.

한 개와 Si 원자 한 개가 갖는 에너지는 2x2x2 초격자의 전체 에너지(-106.57 eV)에서 8을 나누어 주면 계산할 수 있는데, 이는 -13.32 eV로 orthorhombic-NiSi보다는 에너지 관점에서 안정하지 않지만, B2-NiSi보다는 안정하다. 따라서 Si(001) 표면에 NiSi가 에피택시 박막으로 형성되기 위해서는 Si의 FCC diamond 구조와 다른 orthorhombic 구조보다는 B2 구조가 안정하고, 에너지 관점에서 B2 구조보다 tetragonal 구조가 더 유리하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Si기판에 에피택시 NiSi를 형성할 때 어떤 결정구조가 안정한 지에 대하여 DFT 법을 이용하여 고찰하였다. 우선 orthorhombic과 B2 결정구조를 비교하였다. 에너지 관점에서 B2구조보다 orthorhombic 구조가 더 안정하였다. 하지만 B2구조는 Si와 계면을 형성할 때 격자구조가 Si와 같은 cubic이고, 두 결정 사이의 격자상수 차이가 적어 orthorhombic 구조보다 더 유리한 것으로 판단되었다. Si와 격자상수가 같도록 x축과 y축을 맞추는 B2-NiSi는 z축 격자길이를 증가시켰을 때 더욱 낮은 전체 에너지를 가졌다. z축이 10.5% 증가하였을 때 최저의 에너지를 가졌다. 즉 Si기판에 에피택시로 성장되는 NiSi는 tetragonal 구조가 가장 유리한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, and C. Cabral Jr., "Towards implementation of a NiSi process for CMOS technologies," *Microelectro. Eng.*,

- Vol. 70(2-4), pp. 144-157, 2003
2. J. A. Kittl, A. Lauwers, O. Chamirian, M. Van Dal, A. Akheyar, M. De Potter, R. Lindsay, and K. Maex, "Ni- and Co-based silicides for advanced CMOS applications," *Microelectro. Eng.*, Vol. 70(2-4), pp. 158-165, 2003
 3. M. A. Pawlak, J. A. Kittl, and O. Chamirian, "Investigation of Ni fully silicided gates for sub-45nm CMOS technologies," *Microelectro. Eng.*, Vol. 76(1-4), pp. 349-353, 2004
 4. B. Cafra, A. Alberti, and L. Ottaviano, "Thermal stability of nickel silicide on silicon on insulator material," *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. 114-115, pp. 228-231, 2004
 5. J. Foggiano, W. S. Yoo, M. Ouaknine, T. Murakami, and T. Fukada, "Optimizing the formation of nickel silicide," *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. 114-115, pp. 56-60, 2004
 6. Y. C. Kim, P. Adusumili, L. J. Lshon, D. N. Seidman, S. Y. Jung, H. D. Lee, R. L. Alvis, R. M. Ulfing, and J. D. Olson, "Three-dimensional atomic-scale mapping of Pd in Ni_{1-x}Pd_xSi/Si(100) thin films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, pp. 113106, 2007
 7. G. Profeta, S. Picozzi, A. Continenza, and R. Podloucky, "Supersoft silicides: *AB initio* study of (001) TSi surfaces and (001) Si/TSi (*T*=Fe, Co, and Ni) interfaces," *Phys. Rev. B*, Vol. 70, pp. 235338, 2004
 8. G. Kresse and J. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 1758-1775, 1999
 9. D. M. Wood and A. Zunger, "A new method for diagonalising large matrices," *J. Phys. A*, Vol. 18, pp. 1343-1359, 1985
 10. P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences – the case of SCF iteration," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 73(2), pp. 393-398, 1980
 11. M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, "Refinement of the structure of nickel monosilicide crystals," *Inorg. Mat.*, Vol. 38(2), pp. 120-123, 2002