Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 22, No. 5, p. 377, May 2009.

논 문 22-5-2

밀도범함수를 이용한 정방정계-NiSi (010)/Si 계면 층의 구조 연구

Structural Study of Interface Layers in Tetragonal-NiSi (010)/Si using Density Functional Theory

김대희[1], 김대현[1], 서화일[2], 김영철[1,a]
(Dae-Hee Kim[1], Dae-Hyun Kim[1], Hwa-Il Seo[2], and Yeong-Cheol Kim[1,a])

Abstract

Tetragonal-NiSi (010)/Si superstructures were calculated for studying the interface structure using density functional theory. The orthorhombic-NiSi was changed to the tetragonal-NiSi to be matched with the Si surface for epitaxy interface. The eight interface models were produced by the type of the Si surfaces. The tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[00-1] superstructure was energetically the most favorable, and the interface thickness of this superstructure was the shortest among the tetragonal-NiSi (010)/Si superstructures. However, in the case of tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[00-1] superstructure, it was energetically the most unfavorable, and the interface thickness was the longest. The energies and interface thicknesses of tetragonal-NiSi (010)/Si superstructures were influenced by the coordination number of Ni atoms and the bond length between atoms located at the interface.

Key Words : DFT calculation, Orthorhombic-NiSi, Tetragonal-NiSi, Interface layer

1. 서 론

금속 실리사이드 (metal silicide)는 접합과 국부적인 연결, 또는 저항 및 신뢰도를 향상시키기 위해 ultra-large scale integration (ULSI) 기술에 사용되어오고 있다[1]. 금속 실리사이드 물질 중에서, 니켈 실리사이드 (nickel monosilicide, NiSi)는 낮은 저항, 좋은 확산 배리어 (barrier) 성질, 낮은 공정 온도, 낮은 실리콘 소모량 등의 이유로 90 nm 이하의 ULSI 에서 구현되고 있다[2]. 또한 NiSi 는 complementary metal oxide semiconductor (COMS) 구조에서 소스 (source), 드레인 (drain), 게이트 (gate)의 저항을 감소시켜 고속 소자를 구현시킬 수 있는 물질이다[3].

1. 한국기술교육대학교 신소재공학과
(충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1800)
2. 한국기술교육대학교 정보기술공학부
a. Corresponding Author : yckim@kut.ac.kr
접수일자 : 2009. 3. 18
1차 심사 : 2009. 4. 9
심사완료 : 2009. 4. 23

하지만 NiSi는 티타늄 실리사이드 (titanium disilicide, $TiSi_2$)와 코발트 실리사이드 (cobalt disilicide, $CoSi_2$)보다 열 안정성이 열악하다[4]. 최근에 NiSi의 열 안정성을 개선시키고자 금속을 첨가한 연구가 진행되고 있다. Y. -C. Kim 등은 laser-assisted local-electrode atom-probe (LEAP)를 이용하여 NiSi/Si (001) 구조에 Pd 원자가 첨가된 $Ni_{1-x}Pd_xSi$/Si (001) (x=0.05) 구조를 연구하였다[5]. 이 연구는 $Ni_{1-x}Pd_xSi$/Si (001) 구조의 계면 쪽으로 Pd 원자가 편석 (segregation)되는 것을 보고하였으며, 이 결과는 Pd 원자가 벌크 (bulk)에 존재하는 Ni 원자 자리에 치환되는 것 보다 계면을 선호한다는 것을 보여준다.

최근에, 제 1 원리 계산 (first principles calculation)을 이용한 NiSi/Si 구조의 계면 연구가 보고 되었다. D. -H. Kim 등은 NiSi의 B2 구조 를 이용하여 B2-NiSi/Si 초격자구조와 Pd 원자를 치환한 연구를 보고하였다[6,7]. 이 연구는 B2-NiSi는 Si (001)과 에피택시 (epitaxy) 접합이 되기 위해서 tetragonal 구조로 변형되어야 하며, Pd 원자

가 계면에 존재하는 Ni 원자 자리에 치환되는 것이 에너지 관점에서 가장 안정하다고 보고하였다. 하지만, NiSi의 B2 구조 (a = 2.85 Å, CsCl structure type, space group *Pm-3m*)와 orthorhombic 구조 (a = 5.18 Å, b = 3.33 Å, c = 5.61 Å, MnP structure type, space group *Pnma*) 중에서 orthorhombic 구조가 에너지 관점에서 더욱 안정하다[8].

밀도범함수를 이용한 계산 코드는 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP), Cambridge serial total energy package (CASTEP), Wien 2K, Monte Carlo 등이 있다. 본 연구는 계산 시간이 빠르며 널리 사용되고 있는 VASP 코드를 사용하였다. 본 연구는 에너지 관점에서 더욱 안정한 orthorhombic-NiSi를 선택하여 Pd 원자와 같은 금속 원자가 치환되기 전에 orthorhombic-NiSi (010)와 Si 기판의 안정한 계면을 평가하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 VASP 코드로 구현된 first principles local density approximation (LDA)를 이용하여 수행되었다[9-11]. 사용된 포텐셜 (potential)은 projected-augmented wave (PAW)이며, 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 residual minimization method direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다[12,13]. 계산 시간을 단축하고 전이 금속이 포함된 실리사이 물질을 계산한 연구를 바탕으로 LDA 포텐셜이 사용되고 spin polarization은 고려되지 않았다[14]. 사용된 cutoff energy는 500 eV이고, k-points mesh는 Monkhorst pack이며, 4x1x4 크기가 사용되었다. Smearing 방법은 Gaussian 계산법이 사용되었으며, smearing factor는 0.05 eV가 사용되었다. 사용된 cutoff energy와 k-points mesh 값은 계산 시간과 계산 값의 정확도를 적절히 조절한 최적의 값이다.

최적화된 orthorhombic-NiSi의 a 와 c 축을 Si 기판과의 에피택시 접합을 위하여 Si의 격자 상수와 맞추어 tetragonal-NiSi로 변형한 후, b 축의 길이 변화에 따른 에너지 변화를 확인하였다. Tetragonal-NiSi (010)/Si 초격자구조에서 Si 표면의 Si 원자 배열에 따라서 계면 구조가 달라진다. 따라서 본 연구에서는 8 개의 Si 표면층과 tetragonal-NiSi (010)을 접합시켜 에너지를 계산하였고, 그 결과로부터 최적의 계면을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Tetragonal-NiSi (010)과 Si 기판이 에피택시 접합으로 만들어지는 tetragonal-NiSi (010)/Si 초격자구조를 위해 orthorhombic-NiSi의 a와 c 축의 길이는 각각 6.16 %와 -1.36 %로 확장 또는 축소되어야 한다. 그림 1은 b 축의 길이 변화에 따른 에너지 변화를 보여준다. b 축의 길이가 3.10 % 감소된 3.204 Å 일 때, 에너지 관점에서 가장 안정하였다. Orthorhombic-NiSi 구조의 단위 격자 (-55.02 eV/unitcell)보다 a와 c 축의 길이가 변한 tetragonal-NiSi 구조 (-54.85 eV/unitcell)가 에너지 관점에서 더 불안정하지만, Si 기판과의 에피택시 접합을 위해서 tetragonal 구조가 된다.

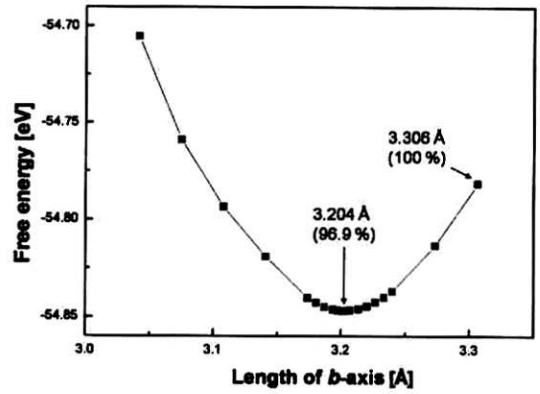

그림 1. Tetragonal-NiSi 구조에서 b 축의 길이 변화에 따른 에너지 변화.

Fig. 1. The energy variation as a function of b-axis length in tetragonal-NiSi structure.

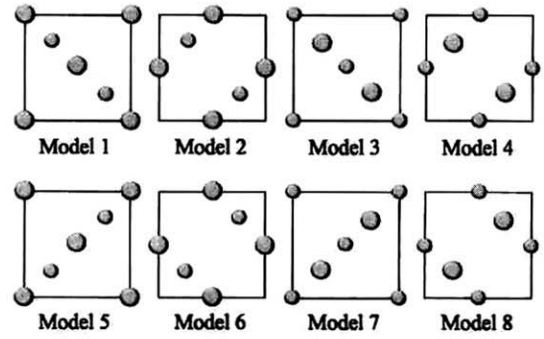

그림 2. 8개의 Si 표면 원자 배열. 원의 크기는 b 축의 좌표 변화를 의미한다.

Fig. 2. Atomic arrangement of 8 Si surfaces. The atom size indicates the position of b-axis.

Tetragonal-NiSi (010) 구조와 Si 기판이 접합되었을 때, Si 기판의 표면층에 따라서 다른 계면 구조를 형성한다. 그림 2는 Si 기판의 표면층의 원자 배열을 보여준다. Si 기판의 표면층에 따라서 (020), $(040)_{1/4}$, $(040)_{3/4}$ 면의 [010] 방향과[0-10] 방향으로 tetragonal-NiSi (010) 구조와 결합된다. $(040)_{1/4}$과 $(040)_{3/4}$ 면에서 아래 첨자 1/4과 3/4는 단위격자 기준으로 (040)면을 자른 면을 나타낸다. 본 연구에서는 각각의 Si 기판과 tetragonal-NiSi (010) 구조를 접합시킨 tetragonal-NiSi (010)/Si 초격자구조를 계산하여 에너지와 두 초격자구조 사이의 거리를 확인하였다.

그림 3은 각각의 모델이 tetragonal-NiSi (010)와 접합되었을 때의 에너지와 두 초격자구조 사이의 거리를 보여준다. Tetragonal-NiSi (010) 초격자구조가 모델 3인 Si (020)[0-10] 초격자구조에 접합되었을 때 에너지 관점에서 가장 안정하였고, 또한 두 초격자구조 사이의 거리도 가장 짧았다. 하지만 tetragonal-NiSi (010) 초격자구조가 모델 2인 Si (010)[0-10] 초격자구조에 접합되면 에너지 관점에서 가장 불안정하였고, 두 초격자구조 사이의 거리도 가장 멀었다. 이는 tetragonal-NiSi (010)/Si 초격자구조에서 계면에 존재하는 Ni 원자의 배위수 때문이다. 벌크 orthorhombic-NiSi 구조에서 Ni 원자의 배위수는 4이다. tetragonal-NiSi (010)이 모델 2와 접합된 tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10] 초격자구에서, 계면에 위치한 Ni 원자의 배위수는 2이다. 이는 벌크 orthorhombic-NiSi 구조의 Ni 원자 배위수보다 2 작기 때문에 에너지 관점에서 불안정한 것으로 판단된다. 하지만 에너지 관점에서 가장 안정한 tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10] 초격자구조인 경우, 계면에 존재하는 Ni 원자의 배위수가 4로 벌크 orthorhombic-NiSi 구조의 Ni 원자 배위수와 동일하여 에너지 관점에서 유리하다. 두 초격자구조 사이의 거리 또한 Ni 원자의 배위수 차이로 인해 거리가 다르다고 판단된다.

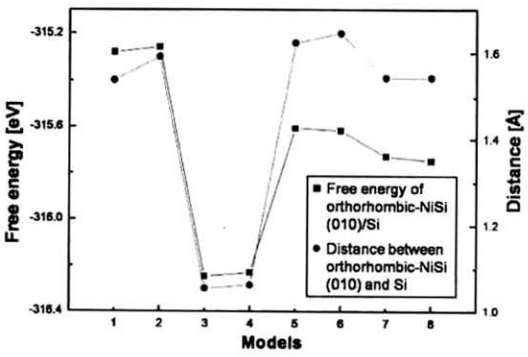

그림 3. 각각의 tetragonal-NiSi (010)/Si 초격자구조의 에너지와 tetragonal-NiSi (010) 구조와 Si 기판 사이의 거리.

Fig. 3. The energy and interface thickness between tetragonal-NiSi (010) and Si substrate as a function of each superstructure.

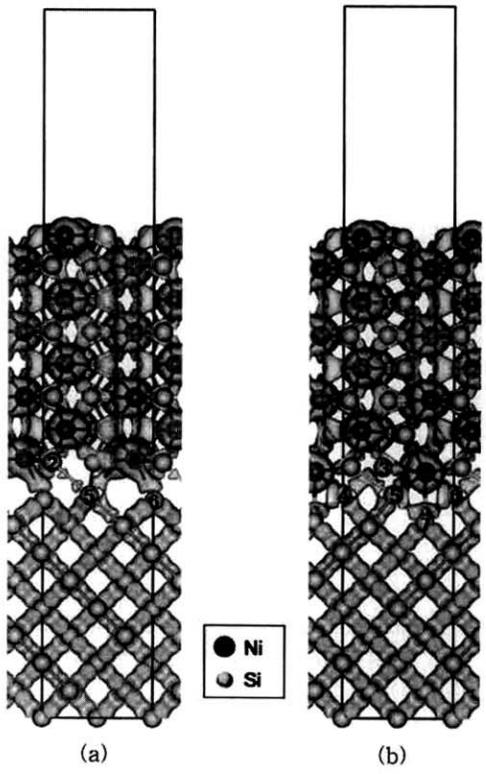

그림 4. (a) Tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10] 초격자구조와 (b) tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10] 초격자구조의 전하 분포. 회색은 구조에서의 전하 분포를 보여준다.

Fig. 4. The charge density of (a) tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10] and (b) tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10] superstructures along [100] direction. Grey color indicates the charge density in the structures.

그림 4는 tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10] 초격자구조와 tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10] 초격자구조의 전하 밀도를 보여준다. 전하 밀도는 visualization for electronic and structural analysis (VESTA) tool로 표시되었다[15]. 사용된 isosurface level은 0.063이다. Isosurface level은 a_0^3 (a_0 = Bohr radius) 부피당 전하의 양을 의미한다. Tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10] 초격자구조에서, 계면에 위치한 Ni1 원자 주변의 일부 전자들이 Si (010)[0-10] 초격자구조의 계면에 위치한 Si6 원자를 향하여 분포한다. 또한 tetragonal-NiSi (010) 초격자구조의 계면에 위치한 Si2 원자와 Si (010)[0-10] 초격자구조의 계면에 위치한 Si5 원자 간의 결합이 벌크 Si 원자의 경우보다 약하다는 것을 전하 분포를 통하여 알 수 있다. 하지만 tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10] 초격자구조의 경우, 계면에 위치한 Ni1 원자 주변의 일부 전자들이 Si (020)[0-10] 초격자구조의 계면과 두 번째 층에 존재하는 Si 원자 (Si5, Si6, Si7)를 향하여 분포한다. 또한 tetragonal-NiSi (010) 초격자구조의 계면에 위치한 Si3 원자와 Si (020)[0-10] 초격자구조의 계면에 위치한 Si4 간의 결합이 벌크 Si 원자의 경우와 유사하다. 이는 두 초격자구조 사이의 거리가 계면에 위치한 Ni 원자의 배위수에 영향을 받는다고 판단되고, 두 초격자구조 사이의 거리에 의해 계면에 위치한 Si-Si 결합력이 결정된다고 판단된다.

4. 결 론

Orthorhombic-NiSi는 Si 기판과 에피택시 접합이 되기 위하여 tetragonal 구조로 변형되어야 한다. Si 기판에 따라 8 개의 모델이 존재하며, 각각의 모델이 tetragonal-NiSi (010) 초격자구조와 접합되면 에너지 관점에서 tetragonal-NiSi (010)/Si (020)[0-10]이 가장 안정하고 tetragonal-NiSi (010)/Si (010)[0-10]가 가장 불안정하였다. 이는 계면 근처에 존재하는 Ni 원자 배위수의 차이에 의한 것이며, 또한 배위수 차이에 의하여 변화되는 두 초격자구조 사이의 거리에 의해 결정된다고 판단된다.

참고 문헌

[1] J. P. Gambino and E. G. Colgan, "Silicides and ohmic contacts", Mat. Chem. Phys., Vol. 52, p. 99, 1998.

[2] T. Morimoto, T. Ohguro, H. S. Momose, T. Iinuma, I. Kunishima, K. Suguro, I. Katakabe, H. Nakajima, M. Ono, Y. Katsumata, and H. Iwai, "Self-aligned nickel-mono-silicide technology for high-speed deep submicrometer logic CMOS ULSI", IEEE Trans. Electron. Dev., Vol. 42, p. 915, 1995.

[3] Front End Process, International Technology Roadmap semiconductors, 2005.

[4] B. Cafra, A. Alberti, L. Ottaviano, C. Bongiorno, G. Mannino, T. Kammler, and T. Feudel, "Thermal stability of nickel silicide on silicon on insulator (SOI) material", Mat. Sci. Eng. B, Vol. 114, p. 228, 2004.

[5] Y.-C. Kim, P. Adusumilli, L. J. Lauhon, D. N. Seidman, S.-Y. Jung, H.-D. Lee, R. L. Alvis, R. M. Ulfig, 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, p. 113106, 2007.

[6] D.-H. Kim, H.-I. Seo, and Y.-C. Kim, "Structural study of epitaxial NiSi on Si (001) substrate by using density functional theory (DFT)", J. Kor. Soc. of Semi. Equi. Tech., Vol. 6, p. 65, 2007.

[7] D.-H. Kim, H.-I. Seo, and Y.-C. Kim, "Structural study of tetragonal-$Ni_{1-x}Pd_xSi$/Si (001) using density functional theory (DFT)", J. Kor. Mat. Res., Vol. 18, p. 482, 2008.

[8] G. Profeta, S. Picozzi, A. Continenza, and R. Podloucky, "Supersoft silicides: Ab initio study of (001) TSi surface and (001) Si/TSi (T = Fe, Co, and Ni) interface", Phys. Rev. B, Vol. 70, p. 235338, 2004.

[9] G. Kresse and J. Hafnrt, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", Phys. Rev. B, Vol. 47, p. 558, 1993; ibid. Vol. 49, p. 14251, 1994.

[10] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", Comput. Mat. Sci., Vol. 6, p. 15, 1996.

[11] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient

iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", Phys. Rev. B, Vol. 54, p. 11169, 1996.

[12] G. Kresse and D. Joubert, "From ultra pseudopotentials th the projector augmented-wave method", Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 1758, 1999.

[13] P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences: The case of SCF iteration", Chem. Phys. Lett., Vol. 73, p. 393, 1980.

[14] Y. Imai and A. Watanabe, "Electronic structures of platinum group elements silicides calculated by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis", J. Alloys & Compounds, Vol. 417, p. 173, 2006.

[15] K. Momma and F. Izumi, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis", J. Appl. Crystallogr., Vol. 41, p. 653, 2008.