

NiSi에의 Co 치환에 대한 *ab-initio* 계산

김영철[†] · 서화일*

한국기술교육대학교 신소재공학과, *정보기술공학부

Ab-initio calculation on Co substitution into NiSi

Yeong-Cheol Kim[†] and Hwa-Il Seo*

Dept. Materials Engineering, *School of Information Technology, Korea University of Technology and Education, P. O. Box 55, Chonan, Chungnam, 330-704, Korea

(2007년 6월 28일 받음, 2007년 7월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Cobalt substitution on NiSi is investigated by using an *ab-initio* calculation. Firstly, a relaxed NiSi structure is calculated and the calculated lattice parameters are compared with experimentally determined lattice parameters. The calculated values are smaller than the experimental values by about 2%. As the calculation is based on 0 K, and the experimental measurement is performed at room temperature, those values are in good agreement. Next, a Co atom substitutes a Ni and Si site, respectively, to evaluate the preferable site between them. Co prefers Ni site to Si site. The calculated total energy also indicates that the Co substitution to Ni site stabilizes the NiSi structure. Therefore, the thermal stability of NiSi with Co addition can be achieved by the structure stabilization of NiSi by Co substitution into Ni site of NiSi.

Key Words *ab-initio* calculation, nickel silicide, Co substitution, thermal stability.

1. 서 론

CMOS에서 Source, Drain 및 Gate의 접촉저항을 감소시키는 실리사이드는 고속 소자의 구현에 필수적인 요소이다. 여러 실리사이드 물질 중 니켈 모노실리사이드(NiSi)는 낮은 형성온도, 적은 실리콘 소모량, 선풍이 줄어들어 따른 면저항의 감소 등의 장점 때문에 차세대 실리사이드 물질로 대두되고 있다. 후속 열처리 시 면저항 등의 소자특성에 악영향을 주는 상변태 및 응집현상이 니켈 실리사이드에 나타나며, 이를 억제하기 위한 여러 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾

NiSi의 열 안정성에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있는 가운데, 최근에는 코발트(Co) 중간막이 후속 열처리 시의 열 안정성에 긍정적인 영향을 준다는 사실이 밝혀졌다.⁶⁻⁷⁾ 하지만 Co가 NiSi의 어떤 자리에 들어가 열적 안정성을 높이는가에 대한 연구, 즉 Co가 Ni과 Si 중 어떤 원소를 치환하는 것이 유리한가에 대한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 Co가 Ni과 Si 자리 중 어떤 자리에 들어가는 것이 에너지 관점에서 더 안정한지 *ab-initio* 계산을 통해 고찰하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package(VASP)로 구현된 first-principle local density approximation(LDA)을 이용하여 수행되었다.⁸⁾ 전자와 이온간의 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 300 eV이고, k-point mesh는 Monkhorst-Pack이며 4×4×4크기를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 cutoff 에너지와 k-point mesh는 격자상수와 에너지가 잘 수렴하는 값으로 결정되었다.

우선 NiSi의 격자구조에 대해 현재까지 알려진 정보를 바탕으로 최적의 격자구조를 계산하였다. 일차적으로 단위셀에 대하여 계산하였다. 입력파일에 단위셀의 격자길이 변경될 수 있도록 허용하였다. 이차적으로 단위셀의 8배인 2×2×2 초격자구조(superlattice structure)에 대하여 같은 계산을 반복하여 일차에서 계산된 값과 비교하여 차이가 있는지 확인하였다. 단위셀에 들어있는 Ni과 Si 수는 각각 4개로 총 8개이다. 2×2×2 구조에는 Ni과 Si 수가 각각 32개로 총 64개의 원자가 있다.

2×2×2구조에서 중간에 위치한 Ni을 Co로 치환하고 VASP 코드로 최적의 원자 위치와 에너지를 계산하였다. 또한 중간에 위치한 Si을 Co로 치환하고 같은 계산을 반

[†]Corresponding author

E-Mail : yckim@kut.ac.kr (Y. - C. Kim)

복하였다. 일반적으로 Co는 NiSi에 약 2.5 at. % 정도 첨가된다. $2 \times 2 \times 2$ 구조에 있는 총 64개의 Ni와 Si 원자에서 1개를 Co원자로 치환하면, 약 1.5 at. %의 농도가 된다. 따라서 $2 \times 2 \times 2$ 구조는 본 연구를 위한 초격자 크기로 충분히 큰 것으로 판단된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiSi의 단위셀 구조를 보여준다. NiSi는 pseudo-hexagonal orthorhombic 구조이며, 변형된 (distorted) NiSi 구조로 볼 수도 있다.¹¹⁾ Ni와 Si은 4c (site symmetry m) 자리를 차지하고 있고, 위치 변수는 각각 $(x, 0.25, z)$ 와 $(x, 0.75, z)$ 이다.

Table 1은 NiSi의 격자 변수에 대한 문헌값과 본 연구에서 계산한 값을 보여준다. a와 c는 약 2% 정도의 수축이 있으나, b는 거의 수축이 없다. VASP코드는 절대 0도에서의 계산이므로 상온에서 측정된 문헌값보다 값이 작아지는 것은 적절한 것이다. b 축으로는 이미 원자가 치밀하게 적층되어 온도가 낮아져도 격자길이 거의 변하지 않는 것으로 판단된다.

Figure 2는 $2 \times 2 \times 2$ NiSi 격자구조를 보여준다. (a)는 순수한 NiSi 격자구조, (b)는 Ni 자리에 Co가 치환되어 있는 격자구조, 그리고 (c)는 Si 자리에 Co가 치환되어 있는 격자구조를 보여준다.

Table 2는 Si, Co, NiSi, 그리고 Co가 NiSi의 Ni 자리를 치환한 경우와 Si 자리를 치환한 경우에 대한 VASP으로 계산한 최적 에너지 값을 보여준다. Ni, Si,

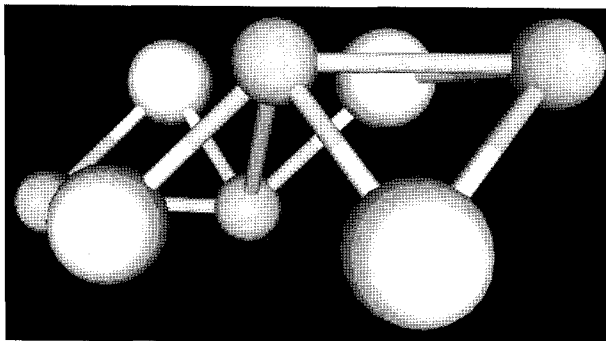
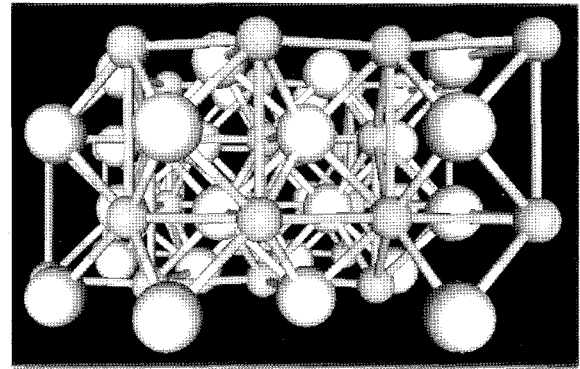


Fig. 1. Orthorhombic unit cell structure of NiSi. Small grey spheres are Ni and big white spheres are Si.

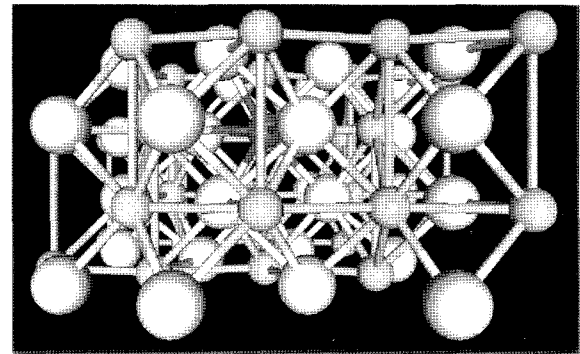
Table 1. Lattice parameters of NiSi from literature and calculation

	a	b	c
Literature*	5.175	3.332	5.609
Calculation	5.075	3.327	5.461
Difference[%]	1.929	0.138	2.640

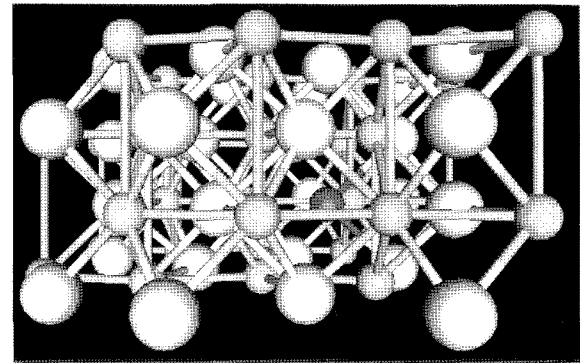
* Reference 11)



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. $2 \times 2 \times 2$ NiSi lattice structure. (a) pure NiSi, (b) Co substitution in Ni site, and (c) Co substitution in Si site. Grey spheres are Ni atoms, and white spheres are Si atoms. A dark grey sphere is a Co atom.

Table 2. Calculated energies of several materials by *ab-initio* calculation. (NiCo)Si indicates Co substitution in Ni site, and Ni(SiCo) indicates Co substitution in Si site. Elements' energies are per atom, and energies of NiSi, (NiCo)Si, and Ni(SiCo) are of $2 \times 2 \times 2$ structures.

Materials	E [eV]
Ni	-6.516
Si	-5.956
Co	-7.979
NiSi	-440.304
(NiCo)Si	-442.123
Ni(SiCo)	-440.201

그리고 Co의 에너지는 단위셀을 기준으로 계산한 값이다. 이 자료를 바탕으로 NiSi에 Co를 첨가하였을 때의 에너지 변화를 계산할 수 있다. Co가 Ni 자리를 치환하였을 경우와 Si 자리를 치환하였을 경우에 대한 에너지 변화는 아래의 식으로 간단히 계산할 수 있다.

$$E_{Co \rightarrow Ni} = (E_{(NiCo)Si} + E_{Ni}) - (E_{NiSi} + E_{Co})$$

$$E_{Co \rightarrow Si} = (E_{Ni(SiCo)} + E_{Si}) - (E_{NiSi} + E_{Co})$$

여기서 $E_{(NiCo)Si}$ 는 NiSi $2 \times 2 \times 2$ 구조에서 Ni 자리에 Co가 들어 갔을 때의 에너지, E_{Ni} 는 Ni 원자의 에너지, E_{NiSi} 는 순수한 NiSi $2 \times 2 \times 2$ 구조의 에너지, E_{Co} 는 Co 원자의 에너지이다. 마찬가지로 $E_{Ni(CoSi)}$ 는 NiSi $2 \times 2 \times 2$ 구조에서 Si 자리에 Co가 들어 갔을 때의 에너지이다. 표의 자료를 바탕으로 Co가 NiSi에 첨가되면서 변하는 에너지를 계산하면 $E_{Co \rightarrow Ni} = -0.3554$ eV이고, $E_{Co \rightarrow Si} = 2.1268$ eV 이다. 이 계산값으로부터 Co는 Ni 자리를 치환하는 것이 Si 자리를 치환하는 것 보다 에너지를 낮출 수 있어 더 유리한 것을 알 수 있다. 또한 Co가 Ni을 치환하는 경우는 에너지가 순수한 경우보다 더 낮아지는 것으로부터 NiSi를 더욱 안정화시키는 효과가 있는 것을 알 수 있다. 이 계산법은 절대 0도에서 계산되므로 불순물의 첨가에 따라 생성되는 엔트로피 영향은 고려되어 있지 않다. 일반적으로 순수한 NiSi에 Co가 들어 가면 엔트로피는 증가하리라 생각할 수 있다. 이 증가분을 고려하지 않아도 순수한 NiSi보다 더 에너지가 낮아지므로 NiSi구조는 더욱 안정화된다고 할 수 있다. 따라서 Co가 첨가된 NiSi는 순수한 NiSi보다 더 높은 온도까지 그 상을 유지할 수 있으며, 이는 참고문헌 6과 7에서 발표된 실험결과와 잘 일치한다. 이 안정화 현상은 Pd나 Pt의 경우와는 다른 방법으로 NiSi를 안정화시키는 기구로, Pd와 Pt에 대한 연구결과는 추후 두고할 예정이다.

4. 결 론

Co 첨가가 NiSi의 열안정성을 향상시키는 기구를 이해하기 위해 *ab-initio* 법으로 Co가 Ni 자리를 치환하는

경우와 Si 자리를 치환하는 경우의 에너지 변화를 계산하였다. Co가 Ni 자리를 치환하는 경우가 Si 자리를 치환하는 경우보다 에너지 관점에서 유리한 것을 알 수 있었고, 특히 Co가 Ni 자리를 치환한 경우는 순수한 NiSi보다 더 낮은 에너지를 가졌다. 따라서 NiSi에 Co를 첨가하면 Ni자리를 치환하여 에너지가 더 낮은 안정한 NiSi 물질이 됨을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구에서 사용한 VASP 코드와 관련하여 많은 도움을 준 Dr. Zungang Mao (Northwestern University)에게 감사를 드립니다..

참 고 문 헌

1. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, and C. Cabral Jr., *Microelect. Eng.*, **70**(2-4), 144 (2003).
2. J. A. Kittl, A. Lauwers, O. Chamirian, M. Van Dal, A. Akheyar, M. De Potter, R. Lindsay, and K. Maex, *Microelect. Eng.*, **70**(2-4), 158 (2003).
3. M. A. Pawlak, J. A. Kittl, and O. Chamirian, *Microelect. Eng.*, **76**(1-4), 349 (2004).
4. B. Cafra, A. Alberti, and L. Ottaviano, *Mat. Sci. Eng.*, **114-115**, 228 (2004).
5. J. Foggiano, W. S. Yoo, M. Ouaknine, T. Murakami, and T. Fukada, *Mat. Sci. Eng.*, **114-115**, 56 (2004).
6. K. J. Han, Y. J. Cho, Y. C. Kim, S. Y. Oh, Y. J. Kim, W. J. Lee, and H. D. Lee, *J. Semicon. & Display Equip. Technol.*, **4**(2), 7 (2005).
7. S. H. Cheong, O. S. Song, and M. S. Kim, *Met. Mat. Int.*, **12**(2), 189 (2006).
8. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
9. D. M. Wood and A. Zunger, *J. Phys. A*, **13**, 1343 (1985).
10. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393 (1980).
11. M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, *Inorg. Mat.*, **38**(2), 120 (2002).