

## Nickel silicide에 대한 Pd 첨가 효과 : *ab initio* 계산

김대희 · 서화일\* · 김영철†

†한국기술교육대학교 신소재공학과, \*정보기술공학부

### Effect of Pd addition on nickel silicide : *ab initio* calculation

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

†Dept. Materials Engineering, \*School of Information Technology,  
\*Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

Effect of Pd addition on crystal structures of two nickel silicides, NiSi and NiSi<sub>2</sub>, is investigated by using an *ab initio* calculation. A Pd atom substitutes a Ni and Si site, respectively, to evaluate the preferable site between them. Pd prefers Ni site to Si site in NiSi, while it prefers Si site to Ni site in NiSi<sub>2</sub>. The calculated total energy also indicates that the Pd substitution to Si site stabilizes the NiSi<sub>2</sub> structure. This calculated data matches well with the experimental data obtained from Atom probe.

**Key Words :** *ab initio* calculation, nickel silicide, Pd addition, crystal structure

### 1. 서 론

CMOS에서 source, drain 및 gate 의 접촉 저항을 감소시키는 금속 실리사이드 물질은 저전력, 고속 소자의 구현에 필수적인 요소이다. 티타늄 실리사이드 (TiSi<sub>2</sub>) 와 코발트 실리사이드 (CoSi<sub>2</sub>) 등 기존에 사용되던 금속 실리사이드 물질에 비해 니켈 실리사이드 (NiSi)는 낮은 형성온도, 적은 실리콘 소모량, 선폭이 줄어들어 따른 면저항의 감소 등의 장점 때문에 차세대 실리사이드 물질로 대두되고 있으며, 최근 출시되는 나노 스케일 소자에 일부 적용되고 있다. 하지만 NiSi는 그동안 사용되어오던 TiSi<sub>2</sub>나 CoSi<sub>2</sub>에 비해 열 안정성이 떨어진다. NiSi는 후속 열처리 시 면저항 등의 소자특성에 악영향을 주는 NiSi<sub>2</sub>로의 상변태 및 응집현상이 나타나며, 이를 억제하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5].

NiSi의 열 안정성에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있는 가운데, 최근에는 소량의 Pd, Pt, Co 등의 원소

첨가가 NiSi 박막의 후속 열처리 시 나타날 수 있는 상변태 및 응집 현상을 억제하여 열 안정성에 긍정적인 영향을 준다는 사실이 보고되고 있다[6,7]. 최근 Pd이 첨가된 NiSi를 Atom probe로 분석하여 NiSi 내부와 NiSi/Si 계면에 Pd이 분포하는 것을 관찰하였다[8]. Ni+Pd과 Si의 비가 1:1인 것으로부터 Pd은 Ni 자리에 들어가는 것으로 판단되었고, 또한 NiSi/Si 계면에는 약 1 nm 두께의 NiSi<sub>2</sub> 층이 생성되고 Pd 농도가 NiSi 내부보다 3배인 것이 관찰되었다. 하지만 약 0.3 nm인 Atom probe의 공간 분해능 (spatial resolution)의 한계로 Pd이 Ni과 Si 자리 중 어느 자리에 위치하는 지에 대한 직접적인 증거는 보고되지 않았다. 본 연구에서는 Pd이 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되었을 때, Ni과 Si 자리 중 어느 자리에 들어가는 것이 고체 재료 내부에 있는 원자들의 위치 변형을 적게 유발하고, 그리고 에너지 관점에서 더 안정한지를 *ab initio* 계산을 통해 계산하고, Atom probe 실험 결과와 비교 분석하였다.

### 2. 계산방법

†E-mail : yckim@kut.ac.kr

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package

(VASP)로 구현된 first-principle local density approximation (LDA)을 이용하여 수행되었다[9]. 전자와 이온 간의 potential은 ultrasoft pseudopotential이며, 전자 바닥상태를 계산하기 위해 residual minimization scheme-direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)를 사용하였다[10,11]. 사용한 cutoff 에너지는 300 eV이고, k-point mesh는 Monkhorst-Pack이며, 4×4×4 크기를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 cutoff 에너지와 k-point mesh는 격자상수와 에너지가 잘 수렴하는 값으로 결정되었다.

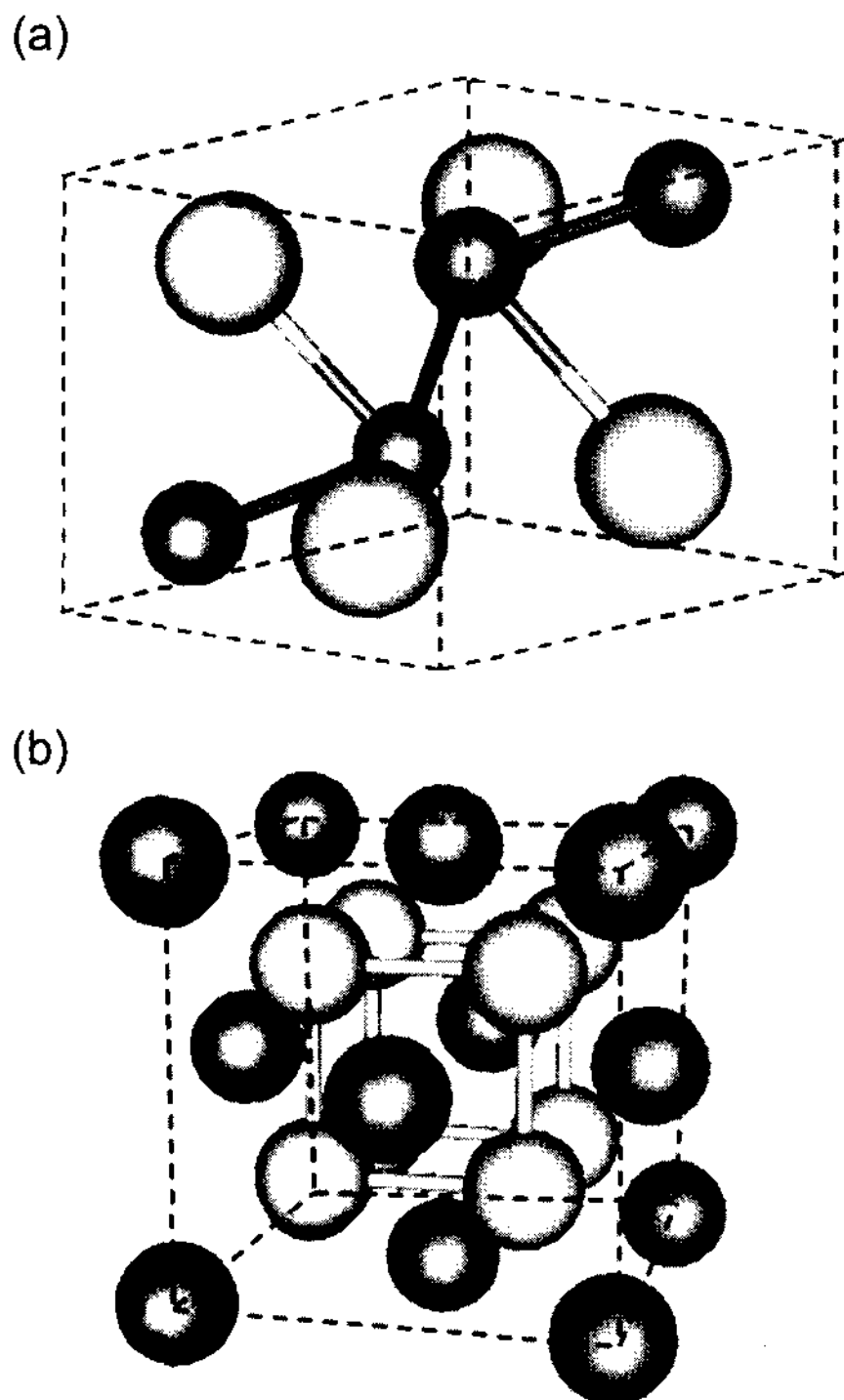
우선 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 격자구조에 대해 현재까지 알려진 정보를 바탕으로 최적의 격자구조를 계산하였다. 일차적으로 단위셀에 대하여 계산하였다. 입력 파일에 단위셀의 격자 길이가 변경될 수 있도록 허용하였다. 이차적으로 단위셀의 8배인 2×2×2 초격자구조 (superlattice structure)에 대하여 같은 계산을 반복하여 일차에서 계산된 값과 비교하여 차이가 있는지 확인하였다. NiSi의 경우 단위셀에 들어있는 Ni과 Si 수는 각각 4개로 총 8개이다. 2×2×2 구조에는 Ni과 Si 수가 각각 32

개로 총 64개의 원자가 있다. NiSi<sub>2</sub>의 경우 단위셀에 들어있는 Ni과 Si 수는 각각 4개와 8개로 총 12개이다. 2×2×2 구조에는 Ni과 Si 수가 각각 32개와 64개로 총 96개이다. 2×2×2 구조에서 Ni을 Pd으로 치환하고 VASP 코드로 최적의 원자 위치와 에너지를 계산하였다. 또한 Si을 Pd으로 치환하고 같은 계산을 반복하였다. 일반적으로 Pd은 NiSi의 Ni 기준으로 약 5 at. % 정도 첨가된다. NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 2×2×2 구조에 있는 총 32개의 Ni원자에서 1개를 Pd 원자로 치환하면, 약 3 at. %의 농도가 된다. 따라서 2×2×2 구조는 본 연구를 위한 초격자 크기로 충분한 크기이며, 계산 시간을 고려한 적절한 크기이다.

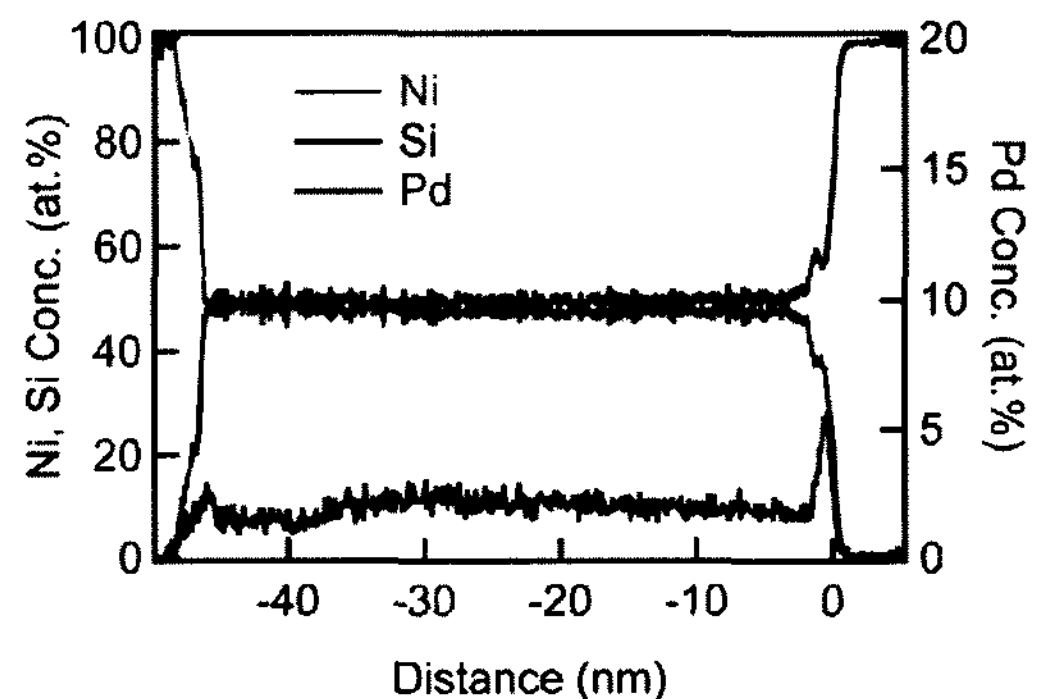
### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 결정구조를 보여준다. NiSi는 orthorhombic 구조이며, NiSi<sub>2</sub>는 cubic 구조이다. VASP으로 계산된 Ni과 Si의 원자간 거리는 실험적으로 측정된 값과 잘 일치한다[12].

Fig. 2는 Si 기판에 생성된 NiSi 박막의 Atom probe 분석결과로, NiSi/Si 계면을 기준으로 Ni, Si, Co의 조성분포를 보여 준다[8]. 가로축 0에서 왼쪽은 NiSi 박막이고, 오른쪽은 Si 기판이다. NiSi 박막 왼쪽에 있는 Ni은 분석을 위해 추가로 증착한 Ni 박막으로 본 연구와는 무관하다. (더 자세한 박막제조공정과 분석결과에 대한 정보는 참고문헌[8]을 참고하기 바란다.) NiSi 내부에는 약 2%의 Pd이 분포되어 있으며, NiSi 박막



**Fig. 1.** (a) Unit cell of orthorhombic structure of nickel monosilicide (NiSi), and (b) unit cell of nickel disilicide (NiSi<sub>2</sub>). The dark (green in color) spheres are Ni atom, and light (blue in color) spheres are Si atoms.



**Fig. 2.** Proxigram (proximity histogram) showing the concentration of Ni, Si, and Pd versus film depth. Ni and Si concentrations are plotted on the left-hand side, while Pd concentration is plotted on the right-hand side. The NiSi/Si interface is located at zero on the abscissa, and NiSi thin film is located on the left and Si substrate on the right from the interface.

내부의 Ni과 Pd의 조성의 합과 Si 조성의 비는 1:1이 되어 Pd은 Ni 자리에 들어가는 것으로 판단되었다. NiSi/Si 계면에는 약 1 nm 두께의 NiSi<sub>2</sub>이 생성되고, 약 6%인 Pd 피크가 관찰되었다.

Table 1은 Ni, Si, Pd, NiSi, 그리고 Pd이 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 Ni 자리를 치환한 경우와 Si 자리를 치환한 경우에 대한 VASP으로 계산한 최적 에너지 값을 나타내었다. Ni, Si, 그리고 Pd의 에너지는 단위셀을 기준으로 계산한 값이다. 이 자료를 바탕으로 NiSi에 Pd을 첨가한 경우의 에너지 변화를 계산할 수 있다. Pd이 Ni 자리를 치환하였을 경우에 대한 에너지 변화는 아래의 식으로 간단히 계산할 수 있다. (더 자세한 계산과정은 참고문헌[13]을 참고하기 바란다.)

$$\Delta E_{Pd \rightarrow Ni} = (E_{Ni_{1-x}Pd_xSi} + n_{Ni}\mu_{Ni}) - (E_{NiSi} + n_{Pd}\mu_{Pd})$$

**Table 1.** Calculated energies of several materials. Elements' energies are per atom, and energies of metal silicides are of 2x2x2 structures

Materials	E[eV]
Ni	-6.516
Si	-5.956
Pd	-6.420
NiSi	-440.304
Ni <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub> Si	-439.917
NiSi <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	-439.340
NiSi <sub>2</sub>	-636.315
Ni <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub> Si <sub>2</sub>	-635.352
Ni(Si <sub>1-x</sub> Pd) <sub>2</sub>	-637.912

여기서  $E_{Ni_{1-x}Pd_xSi}$ 는 NiSi 2x2x2 구조에서 Ni 자리에 Pd이 들어 갔을 때의 에너지,  $n_{Ni}$ 는 Ni 원자의 수,  $\mu_{Ni}$ 는 Ni 원자의 에너지,  $E_{NiSi}$ 는 순수한 NiSi 2x2x2 구조의 에너지,  $n_{Pd}$ 는 Pd 원자의 수,  $\mu_{Pd}$ 는 Pd 원자의 에너지이다. 본 계산에서  $n_{Ni}$ 과  $n_{Pd}$ 는 1이다. 마찬가지로 NiSi 2x2x2 구조에서 Si 자리에 Pd이 들어 갔을 때의 에너지를 구할 수 있다. NiSi<sub>2</sub>의 경우도 같은 계산법으로 에너지 변화를 계산할 수 있다[13].

Table 2는 Pd이 2x2x2 초격자 구조의 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되면서 변하는  $\Delta E$  값을 나타내었다. 이 계산 값으로부터 NiSi의 경우 Pd은 Ni 자리를 치환하는 것이 Si 자리를 치환하는 것 보다 에너지 증가가 낮아 유리한 것을 알 수 있다. 이 계산법은 절대 0도에서 계산 되므로 불순물의 첨가에 따라 생성되는 엔트로피 영향

은 고려되어 있지 않다. 일반적으로 순수한 NiSi나 NiSi<sub>2</sub>에 Pd이 들어가면 엔트로피는 증가한다. 이 엔트로피 증가에 의해 전체 에너지는 낮아질 것이다. Pd이 NiSi의 경우 Ni 자리를 선호하는 이 결과는 앞 절에서 제시된 NiSi 박막에 대한 Atom probe의 실험결과와 잘 일치한다.

한편 Pd이 NiSi<sub>2</sub>에 첨가될 경우에는 Ni 자리보다 Si 자리가 에너지적으로 더 유리한 것으로 나타났다. 이 경우에는 엔트로피에 의한 에너지 감소분을 고려하지 않아도 전체 에너지가 낮아지므로 Pd은 NiSi<sub>2</sub>의 Si 자리에 들어가 전체적인 구조를 안정화시킨다고 할 수 있다. 따라서, Pd은 NiSi보다 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되는 것을 선호하는 것을 알 수 있고, 이 결과는 Pd이 NiSi보다 NiSi<sub>2</sub>에 더 많이 존재하는 것을 보여주는 Atom probe 실험결과와 잘 일치한다.

**Table 2.** Energy changes with Pd addition to 2x2x2 NiSi and NiSi<sub>2</sub> superlattice structures.

Materials	Substitution	E[eV]
NiSi	Pd → Ni	0.290
	Pd → Si	1.428
NiSi <sub>2</sub>	Pd → Ni	0.866
	Pd → Si	-1.134

## 4. 결 론

Pd 첨가가 NiSi와 NiSi<sub>2</sub> 결정구조의 안정성에 미치는 영향을 이해하기 위해 *ab initio* 법으로 Pd이 Ni 자리를 치환하는 경우와 Si 자리를 치환하는 경우의 에너지 변화를 계산하였다. NiSi의 경우 Pd은 Ni 자리를 치환하는 경우가 Si 자리를 치환하는 경우보다 에너지 관점에서 유리하였지만, NiSi<sub>2</sub>의 경우에는 Si 자리를 치환하는 것이 유리하였다. 특히 NiSi<sub>2</sub>의 경우 Pd 첨가는 이 구조의 안정화에 기여하였다. 이 결과는 Atom probe로 측정된 원소조성 분포에 대한 실험결과와 잘 일치하였다.

## 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.*, 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,

- “Ni- and Co-based silicides for advanced CMOS applications,” *Microelectro. Eng.*, 70(2-4), 158(2003).
3. B. Cafra, A. Alberti, and L. Ottaviano, “Thermal stability of nickel silicide on silicon on insulator material,” *Mat. Sci. & Eng.*, 114-115, 228 (2004).
  4. J. Foggato, W. S. Yoo, M. Ouaknine, T. Murakami, and T. Fukada, “Optimizing the formation of nickel silicide,” *Mat. Sci. & Eng.*, 114-115, 56 (2004).
  5. M. A. Pawlak, J. A. Kittl, and O. Chamirian, “Investigation of Ni fully silicided gates for sub-45 nm CMOS technologies,” *Microelectro. Eng.*, 76(1-4), 349 (2004).
  6. R. N. Wang, J. Y. Feng, and Y. Huang, “Mechanism about improvement of NiSi thermal stability for Ni/Pt/Si(111) bi-layered system,” *Appl. Surf. Sci.*, 207, 139 (2003).
  7. C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F. M. d’Heurle, A. J. Kellock, J. Jordan-Sweet, and J. M. E. Harper, “Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films,” *Microelectro. Eng.*, 83, 2042(2006).
  8. Y. -C. Kim, P. Adusumilli, L. J. Lauhon, David N. Seidman, S. -Y. Jung, H. -D. Lee, R. Alvis, R. Ulfig, and J. Olson, “Three-dimensional atomic-scale mapping of Pd in Ni<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>Si/Si(100) thin films,” to appear in *Appl. Phys. Lett.* (2007).
  9. G. Kresse and J. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, 59, 1758 (1999).
  10. D. M. Wood and A. Zunger, “A new method for diagonalising large matrices,” *J. Phys. A*, 18, 1343 (1985).
  11. P. Pulay, “Convergence acceleration of iterative sequences – the case of SCF iteration,” *Chem. Phys. Lett.*, 73(2), 393 (1980).
  12. M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, “Refinement of the structure of nickel monosilicide crystals,” *Inorg. Mat.*, 38(2), 120 (2002).
  13. Y. -C. Kim, H. -I. Seo, “*Ab-initio* calculation on Co substitution into NiSi”, to appear in *Kor. J. Mater. Soc.* (2007).