

유전 알고리즘과 밀도 범함수 이론을 이용한 Si (001) 표면에서의 SiH₄ 또는 Al(CH₃)₃ 전구체의 흡착 배위 탐색

김현규* · 김재선** · 김영철**†

*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부, **포항공과대학교 IT융합공학과

Search for Adsorption Coordination of SiH₄ or Al(CH₃)₃ on Si (001) Surface Using Genetic Algorithm and Density Functional theory

Hyun-Kyu Kim *, Jason Kim ** and Yeong-Cheol Kim **†

*†School of Energy Materials and Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education,

**Department of Convergence IT Engineering, Pohang University of Science and Technology

ABSTRACT

We search for an appropriate initial adsorption coordination of precursor on surface by using genetic algorithm (GA) and density functional theory. SiH₄ and Al(CH₃)₃ as precursor, and OH-terminated Si (001) as surface are used for this study. Selection, crossover, and mutation as hyperparameters of GA are applied to search for the adsorption coordination of the precursors on the surface as a function of generation. Bond distances between precursors and the surface are used to explain the adsorption behavior of the precursors.

Key Words : Adsorption, Atomic Layer Deposition, Genetic Algorithm, Density Functional Theory

1. 서 론

반도체 소자 기술이 5 nm 이하로 작아짐에 따라 균일한 두께의 박막 증착에 대한 요구는 더욱 증가하고 있다[1-3]. 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)은 자기 제한(self-limiting) 반응의 특성으로 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)보다 더 우수한 균일도를 보여주어, 종횡비(aspect ratio)가 큰 반도체 소자를 위한 균일한 박막 제조에 적합하다[4]. ALD 소재, 즉 ALD용 전구체(precursor)는 표면 반응 중 탈착이 일어나지 않도록 표면과의 흡착이 우수하여야 하며, 표면반응에 필요한 에너지 장벽(energy barrier)은 낮아야 한다. 추가적으로 반응기 내부로 전구체를 쉽게 공급하기 위해서는 전구체의 증기압이 높아야 하고,

생성된 부산물은 쉽게 탈착되어야 한다[5]. 또한 전구체는 서로 반응하지 않아야 충분한 보존기간을 확보할 수 있다. ALD용 전구체 개발은 일반적으로 합성과 박막평가로 이루어지며 많은 시간과 비용이 소요된다.

최근에는 합성 이전에 전산모사(computer simulation)로 합성할 후보 전구체를 선별하는 과정을 추가하여 합성과 박막평가에 소요되는 시간과 비용을 줄이고 있다. 대표적인 ALD 공정 변수 중의 하나인 전구체 주입 시간(injection time)은 전구체의 흡착에너지와 표면 반응에너지 장벽에 의해 결정된다. 표면 반응 시 전구체와 표면의 흡착이 강해야 전구체가 탈착되지 않고 표면과 반응할 가능성이 높아져, 전구체 주입 시간이 짧아질 수 있다. 따라서 전구체의 표면 흡착에너지는 전산모사에서 평가하는 대표적인 항목 중 하나이다[6-9]. 표면에 전구체를 여러 방향으로 위치시키면서 표면 흡착에너지를 계산하여 최적의 흡착 배위(coordination)를 찾는 것은 상당한 시행착오

†E-mail: yckim@koreatech.ac.kr

를 거치는 과정으로 시간이 오래 걸린다. 또한 전구체의 구조가 복잡할수록 이 과정은 더욱 어려워진다[10,11]. 최근 유전 알고리즘(genetic algorithm, GA)을 이용하여 최적의 전구체 흡착 배위를 찾는 연구가 보고되었다[12]. 본 논문은 OH로 덮인 Si (001) 표면과 SiH₄와 Al(CH₃)₃ 전구체를 모델 시스템으로 전구체의 최적 흡착 배위를 찾는 것에 관한 것이다. GA와 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)으로 전구체의 흡착 배위를 탐색하고, 이를 최적화하여 두 전구체에 대한 흡착기구를 평가하였다.

2. 계산 절차

Fig. 1 (a)와 (b)는 계산에 사용된 Si (001) 표면 모델의 측면(side view)과 평면(top view)을 보여준다. 표면 모델 하단부에 있는 Si에는 수소(H) 2개를 각각 부착하여 Si와 함께 고정하였고(Fig. 1 (a) 회색), 상단부에 있는 Si에는 수산화기(OH)를 부착하였다. 또한 Si 표면 위에 20 Å 크기의 진공 공간을 두어 상단부와 하단부 원자들의 상호작용을 최소화하였다. Fig. 1 (c)는 OH로 덮인 Si (001) 표면과 흡착 대상인 SiH₄ 전구체를 보여준다. SiH₄의 Si-H 결합과 Si 표면상의 O-H 결합을 기준으로 유전 알고리즘을 이용해 SiH₄의 최적 흡착 배위를 탐색하였다. 이와 마찬가지로 Al(CH₃)₃ 전구체에 대해서는 C-H 결합과 Si 표면상의 O-H 결합을 기준으로 동일하게 계산을 진행하였다.

GA는 생물이 세대(generation)를 거치면서 자연선택, 교차, 그리고 돌연변이를 통하여 진화하는 원리를 기반으로 구현된 지역 탐색(local search) 알고리즘이다[13-15]. Fig. 2는 전구체의 흡착 배위를 찾는 데 사용되는 GA의 흐름도이다. 우측 상단의 그림은 SiH₄와 Al(CH₃)₃ 전구체가 Si (001) 표면에 흡착할 때의 개략도이다. 흐름도는 (1) 시작단계, (2) 매개변수 설정, (3) 최초 집단(initial population) 설정, (4) 적합도 함수, (5) 자연선택, (6) 교차, (7) 변이, (8) 반복, 그리고 (9) 종료로 구성되어 있다. 전구체의 흡착 배위는 위치(x, y, z)와 방향(θ, ϕ, φ)으로 구성된다. 여기서 6개의 기하요소를 묶어 $C = \{x, y, z, \theta, \phi, \varphi\}$ 로 유전 성분을 지정하고 GA로 흡착 배위 탐색을 진행하였다[12]. 최초 세대(initial generation) 집단에서는 C 를 특정 범위 내의 값에서 무작위로 선정하였다. 여기서 C 의 범위는 위치 요소인 x 와 y 의 경우 Si (001) 표면의 x 와 y 격자 전체 좌표 범위, z 는 Si (001) 표면으로부터 2 ~ 3 Å 떨어진 좌표로 지정하였고, 그리고 방향 요소인 θ, ϕ, φ 는 모두 0 ~ 360° 범위 내에서 지정하였다. 최초 세대에 대해 각 구성원(member)의 흡착 에너지를 DFT로 계산하였다. 현 세대 집단의 구성원은 다음 세대 집단의 부모(parents)이며, 아래 P 식에 의해 부모로 선택될 확률을 가지게 된다.

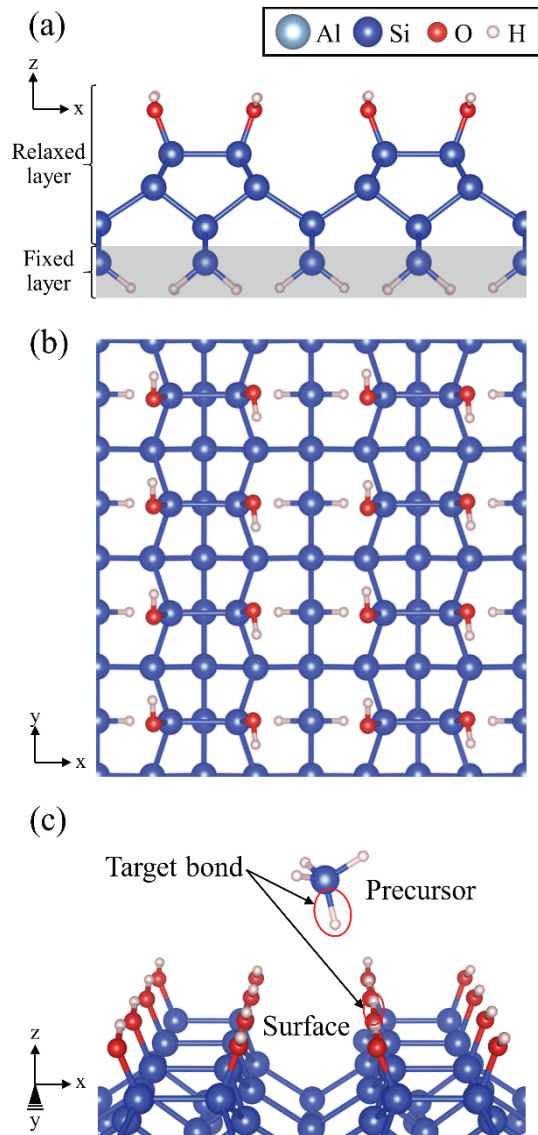


Fig. 1. Surface and precursor. (a) Side and (b) top view of an OH-terminated Si (001) surface. Atoms in ‘Relaxed layers’ and ‘Fixed layers’ (grey) in the side view are relaxed and fixed for calculations, respectively. (c) SiH₄ precursor on an OH-terminated Si (001) surface for appropriate reaction between two target bonds: one is a Si-H bond of the precursor and the other is an O-H bond of the surface.

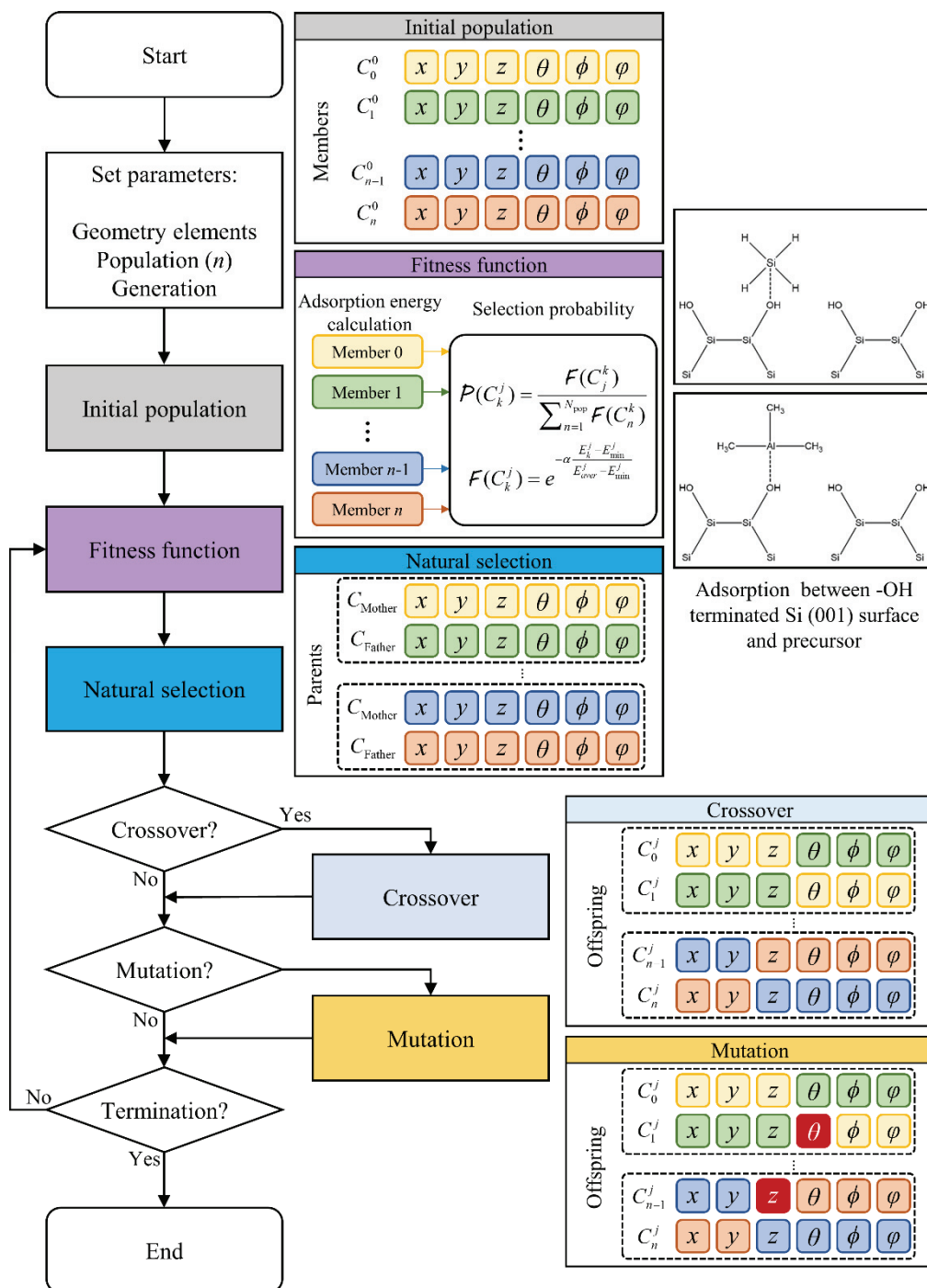


Fig. 2. Flowchart of genetic algorithm to search for an appropriate adsorption coordination between precursor and surface.

$$P(C_k^j) = \frac{F(C_k^j)}{\sum_{n=1}^{N_{pop}} F(C_n^j)}$$

$$F(C_k^j) = e^{-\alpha \frac{E_k^j - E_{min}^j}{E_{aver}^j - E_{min}^j}}$$

여기서 C_k^j 는 j 세대 집단의 k 구성원 유전 성분이고, N_{pop} 는 집단의 전체 구성원 수이다. F 는 구성원의 적합도를 결정하는 적합도 함수이다. 적합도 함수에 있는 E_k^j , E_{aver}^j , 그리고 E_{min}^j 은 각각 j 세대 집단의 k 구성원의 DFT 에너지, j 세대 집단의 에너지 평균값, 그리고 최소값이고, α 는 척도 인자로 본 연구에서는 0.5를 사용하였다. 이러한 방식으로 선택된 두 구성원이 부모(C_{Mother} 와 C_{Father})가 되며 이들이 교차(crossover)와 변이(mutation)를 통하여 다음 세대의 구성원(offspring, 자손)이 된다. 이 세대 진화 과정에서 교차율(crossover rate)과 변이율(mutation rate)은 각각 0.5와 0.1이 사용되었다[12].

모든 DFT 계산은 Vienna ab-initio simulation package (VASP) 코드로 수행되었다[16,17]. 전자 파동 함수(electron wave function)는 Kresse와 Joubert가 수행한 Blöchl의 projector augmented wave (PAW) 방법으로 처리되었다[18]. 교환 상관 에너지(exchange correlation energy)는 generalized gradient approximation (GGA)에 기초한 Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)를 사용하였다[19]. K- points는 2×2×1 Monkhorst-Pack grid 방법을 이용하였다[20]. 전자와 구조에 대한 최적화 수렴 조건으로 각각 10⁻⁴과 10⁻³[eV]을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

전구체의 흡착에너지(E_{ads})는 다음 식에 의해 계산된다.

$$E_{ads} = E_{rel} - (E_{sur} + E_{pre})$$

여기서 E_{rel} 은 전구체가 표면에 흡착된 구조의 DFT 에너지이고, E_{sur} 와 E_{pre} 은 각각 표면 모델과 전구체의 DFT 에너지이다. Fig. 3은 세대에 따라 OH로 덮인 Si (001) 표면과 SiH₄ 전구체 사이의 E_{ads} 변화를 보여준다. 세대가 지날수록 E_{ads} 가 감소한다. ①과 ②는 32번째 세대에서의 최적화 전후의 흡착 구조이며, 최적화 전후로 E_{ads} 는 0.02 [eV] 만큼 감소했으며, 최적화된 구조의 E_{ads} 는 -0.16 [eV]이다. 마찬가지로 ③과 ④는 96번째 세대에서의 최적화 전후의 흡착 구조이며, 최적화 전후로 E_{ads} 는 0.02 [eV] 만큼 감소했으며, 최적화된 구조의 E_{ads} 는 -0.21 [eV]이다. 각 번호에 해당하는 구조를 확인한 결과 최적화 전후로 흡착길이는 0.01-0.03 [Å] 만큼만 증가하였다. Table 1에서 SiH₄가 흡착하기 전후의 전구체와 Si 표면의 결합길이를 확인해보면, 전구체 내의 Si-H 결합의 길이는 0.001 [Å] 만큼 증가하였고, Si 표면 내의 결합은 0.001-0.002 [Å] 만큼 증가하였다. 이는 Si과 O의 전자친화도가 1.39와 1.46 [eV]로 비슷하여 전구체와 Si 표면의 상호작용이 약한 것에 기인한 것으로 판단된다[21]. 한편 세대가 거듭될수록 SiH₄의 Si과 Si (001) 표면상의 O 간의 거리가 점차 줄어들고, 각각의 H 원자

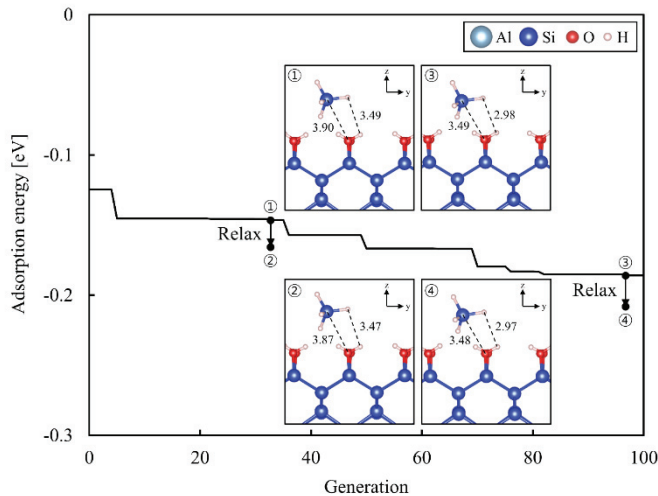


Fig. 3. Adsorption energy as a function of generation between a SiH₄ precursor and OH-terminated Si (001) surface. ① and ② are the adsorption structures before and after relaxation of the 32nd generation, and ③ and ④ are the adsorption structures before and after relaxation of the 96th generation. The relaxed adsorption energies at the 32nd and 96th generation are -0.16 and -0.21 [eV], respectively.

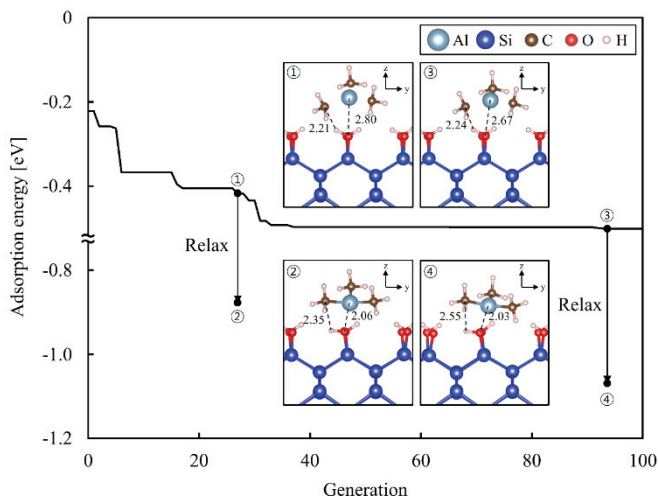


Fig. 4. Adsorption energy as a function of generation between an $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ precursor and OH-terminated Si (001) surface.

① and ② are the adsorption structures before and after relaxation of the 26th generation, and ③ and ④ are the adsorption structures before and after relaxation of the 93rd generation, respectively. The relaxed adsorption energies at the 26th and 93rd generation are -0.88 and -1.07 [eV], respectively.

Table 1. Bond distance (\AA) with and without adsorption

Surface	Bond	Precursor		
		-	SiH_4	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$
-	Si-H	-	1.491	-
	Al-C	-	-	1.962
	C-H	-	-	1.100
OH-ter. Si (001)	Si-H	-	1.492	-
	Al-C	-	-	1.996
	C-H	-	-	1.103
	O-H	0.973	0.973	0.983
	Si-O	1.684	1.686	1.755
	Si-Si*	2.458	2.460	2.459
	Si-Si	2.381	2.382	2.384

* Surface Si-Si bond

사이의 거리도 줄어드는 것으로 보아, GA를 통해 점차 전구체가 표면에 흡착하기 유리한 자리를 찾아간다고 판단할 수 있다.

Fig 4는 세대에 따라 OH로 덮인 Si (001) 표면과 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 전구체 사이의 E_{ads} 변화를 보여준다. Fig 3과 마찬가지로 세대가 지날수록 E_{ads} 가 감소하였다. ①과 ②는 26번째 세대에서의 최적화 전후의 흡착 구조이며, 최적화 전후로 E_{ads} 는 0.46 [eV] 만큼 감소했으며, 최적화된 구조의 E_{ads} 는

-0.88 [eV]이다. 마찬가지로 ③과 ④는 93번째 세대에서의 최적화 전후의 흡착 구조이며, 최적화 전후로 E_{ads} 는 0.57 [eV] 만큼 감소했으며, 최적화된 구조의 E_{ads} 는 -1.07 [eV]이다. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 전구체는 SiH_4 와 비교했을 때, 더욱 낮은 E_{ads} (즉, 강한 흡착)를 보이며, 최적화로 인한 E_{ads} 의 감소량이 더욱 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 각 번호에 해당하는 구조를 확인한 결과 최적화 전후로 흡착길이는 0.14-0.74 [\AA]로 증가하여 길이 변화가 거의 없는 SiH_4 에 비해 큰 차이를 보인다. Table 1에서 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 가 흡착하기 전후의 전구체와 Si 표면의 결합길이를 확인해보면, 전구체 내의 Al-C 결합과 C-H 결합의 길이는 0.034와 0.003 [\AA] 만큼 증가하였고 Si 표면 내의 결합은 0.003-0.071 [\AA] 만큼 증가하여 SiH_4 에 비해 큰 변화를 보였다. 이는 O와 Al의 전자친화도가 1.46와 0.43 [eV]로 SiH_4 인 경우에 비해 큰 차이가 나기 때문에 Si 표면과 상호작용이 큰 것으로 판단할 수 있다 [22]. 결과적으로 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 가 SiH_4 보다 더욱 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다. 한편 ④ 구조에서 전구체의 C와 표면의 H간의 거리는 2.55 [\AA]이며, 전구체의 Al과 표면의 O간의 거리는 2.03 [\AA]이다. 이는 경험적인 방식으로 찾은 거리인 2.59와 2.05 [\AA]와 큰 차이가 없다[6]. 따라서 GA를 통한 흡착 구조의 탐색이 전구체를 여러 방향으로 위치시키면서 경험을 통한 흡착 구조의 탐색보다 충분히 효과적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 유전 알고리즘과 밀도 범함수 이론을 이용해 OH로 덮인 Si (001) 표면 상에서 전구체의 적절한 흡착 배위를 찾고 흡착의 우수성을 평가하는 것에 관한 것이다. 흡착 배위를 찾기 위한 경험적 방법은 임의의 전구체가 표면에서 흡착 배위를 예측하여 다양한 위치와 방향을 지정하여 계산하고, 찾지 못한 경우 이 과정을 다시 반복해야 하는 시행착오와 속련도, 그리고 많은 시간이 요구되는 과정이다. 우리는 유전 알고리즘을 통해 SiH₄와 Al(CH₃)₃의 흡착 배위를 찾고, 찾은 배위에서의 최적화를 활용하여 흡착 배위를 효율적으로 찾아낼 수 있었다. SiH₄와 Al(CH₃)₃ 전구체의 흡착 에너지는 각각 -0.21과 -1.07 [eV]로 계산되었으며, Al(CH₃)₃는 OH로 덮인 Si (001) 표면에 흡착이 잘 되어 ALD용 전구체의 중요 조건 중 하나인 적절한 흡착 조건을 잘 만족함을 재확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 한국기술교육대학교 교육연구진흥 과제 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- R.W. Johnson, A. Hultqvist, and S.F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications," *Materials Today*. Vol. 17(5), pp. 236–246, 2014.
- K. Cao, J. Cai, and R. Chen, "Inherently Selective Atomic Layer Deposition and Applications," *Chemistry of Materials*. Vol. 32, pp. 2195–2207, 2020.
- P. Klement, D. Anders, L. Gümbel, M. Bastianello, F. Michel, J. Schörmann, M. T. Elm, C. Heiliger, and S. Chatterjee, "Surface Diffusion Control Enables Tailored-Aspect-Ratio Nanostructures in Area-Selective Atomic Layer Deposition," *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 13, pp. 19398–19405, 2021.
- N.E. Richey, C. de Paula, and S.F. Bent, "Understanding chemical and physical mechanisms in atomic layer deposition," *The journal of chemical physics*. Vol. 152, pp. 040902, 2020.
- S.M. George, "Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chemical Reviews*, Vol. 110(1), pp. 111–131, 2010.
- D.-H. Kim, S.-B. Baek, and Y.-C. Kim, "Energy barriers for trimethylaluminum reaction with varying surface hydroxyl density," *Applied Surface Science*, Vol. 258(1), pp. 225–229, 2011.
- S.-B. Baek, D.-H. Kim, and Y.-C. Kim, "Adsorption and surface reaction of bis-diethylaminosilane as a Si precursor on an OH-terminated Si (001) surface," *Applied Surface Science*, Vol. 258(17), pp. 6341–6344, 2012.
- Y.-C. Jeong, S.-B. Baek, D.-H. Kim, J.-S. Kim, and Y.-C. Kim, "Initial reaction of silicon precursors with a varying number of dimethylamino ligands on a hydroxyl-terminated silicon (001) surface," *Applied Surface Science*, Vol. 280(1), pp. 207–211, 2013.
- K.-Y. Kim, J.-H. Yang, D.-G. Shin, and Y.-C. Kim, "Initial Reaction of Hexachlorodisilane on Amorphous Silica Surface for Atomic Layer Deposition Using Density Functional Theory," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 54(5), pp. 443–447, 2017.
- R.D. Felice, A. Selloni, and E. Molinari, "DFT Study of Cysteine Adsorption on Au (111)," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107(5), pp. 1151–1156, 2003.
- P. Liu, J. Liu, and M. Wang, "Adsorption of ethanol molecules on the Al (111) surface: a molecular dynamic study," *Royal Society Open Science*. Vol. 6(1), pp. 181–189, 2018.
- J. Kim, J.-Y. Jo, I.-G. Choi, and Y.-C. Kim, "Search for adsorption geometry of precursor on surface using genetic algorithm: MoO₂Cl₂ on SiO₂ surface," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 57(7), pp. 669–675 2020.
- J. Carr, "An Introduction to Genetic Algorithms," *Senior Project*, Vol. 1, p. 40, 2014.
- J. Zhao, R. Shi, L. Sai, X. Huang, and Y. Su, "Comprehensive genetic algorithm for ab initio global optimisation of clusters," *Molecular Simulation*, Vol. 42(10), pp. 809–819, 2016.
- Y. Xiao, and D.E. Williams, "Genetic algorithm: a new approach to the prediction of the structure of molecular clusters," *Chemical Physics Letters*, Vol. 215(1–3), pp. 17–24, 1993.
- G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, Vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*. Vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review B*, Vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, Vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, Vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- W. Chaibi, R.J. Pel'aez, C. Blondela, C. Drag, and C. Delsart, "Effect of a magnetic field in photodetachment

- microscopy,” The European Physical Journal D, Vol 58, pp. 29-37, 2010.
22. M. Scheer, R.C. Bilodeau, J. Thogersen, and H.K. Haugen, “Threshold photodetachment of Al: Electron affinity and fine structure,” Physical Review A, Vol. 57(3), R. 1493, 1998.

접수일: 2021년 9월 14일, 심사일: 2021년 12월 7일,
게재확정일: 2021년 12월 14일