

## NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 대한 Co 치환의 영향: *ab initio* 계산

김영철<sup>†</sup> · 서화일\*

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 신소재공학과, \*정보기술공학부

### Effect of Co substitution on NiSi and NiSi<sub>2</sub>: *ab initio* calculation

Yeong Cheol Kim<sup>†</sup> and Hwa Il Seo\*

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

#### ABSTRACT

Effect of Co substitution on crystal structures of two nickel silicides, NiSi and NiSi<sub>2</sub>, is investigated by using an *ab initio* calculation. Relaxed NiSi and NiSi<sub>2</sub> structures are calculated and the calculated lattice parameters are in good agreement with experimentally determined lattice parameters within about 2%. A Co atom substitutes a Ni and Si site, respectively, to evaluate the preferable site between them. Co prefers Ni site to Si site in both NiSi and NiSi<sub>2</sub>. The calculated total energy also indicates that the Co substitution to Ni site stabilizes both the NiSi and NiSi<sub>2</sub> structures. Co also prefers Ni site in NiSi<sub>2</sub> to that in NiSi, indicating that NiSi<sub>2</sub> becomes more stable than NiSi with Co substitution. As Co addition to NiSi improves its thermal stability experimentally, this indicates that the energy barrier between the two phases is high enough to prevent the phase transformation from NiSi to NiSi<sub>2</sub> up to high temperature.

**Key Words** : *ab initio* calculation, nickel silicide, Co substitution, crystal structure

## 1. 서 론

CMOS에서 Source, Drain 및 Gate의 접촉저항을 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 모노실리사이드 (NiSi)는 낮은 형성온도, 적은 실리콘 소모량, 선폭이 줄어들어 따른 면저항의 감소 등의 장점 때문에 차세대 실리사이드 물질로 대두되고 있으며, 최근 출시되는 나노스케일 소자에 일부 적용되고 있다. 하지만 NiSi는 그동안 사용되어오던 TiSi<sub>2</sub>나 CoSi<sub>2</sub>에 비해 열안정성이 열악하다. NiSi는 후속 열처리 시 면저항 등의 소자 특성에 악영향을 주는 NiSi<sub>2</sub>로의 상변태 및 응집현상이 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 시 나타날 수 있는 상변태 및 응집 현상을 억제하여 열 안정성에 긍정적인 영향을 준다는 사실이 밝혀졌다[6-7]. Co는 NiSi에 첨가되면 Ni과 Si 자리 중, Ni 자리에 들어가 NiSi의 안정성을 향상시키는 것은 보고되었다[8]. 하지만 Co가 NiSi<sub>2</sub> 자리에 들어가는 경우에 대해서는 아직 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 Co가 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되었을 때, Ni과 Si 자리 중 어느 자리에 들어가는 것이 원자 위치 변형을 적게 유발하고, 그리고 에너지 관점에서 더 안정한지를 *ab initio* 계산을 통해 고찰하였다.

## 2. 계산방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP)로 구현된 first-principle local density approximation (LDA)을 이용하여 수행되었다[9]. 전자와 이온간의 potential은 ultrasoft pseudopotential이며, 전자 바닥상태를 계산하기 위해 residual minimization scheme - direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)

<sup>†</sup>E-mail : yckim@kut.ac.kr

를 사용하였다[10, 11]. 사용한 cutoff 에너지는 300eV 이고, k-point mesh는 Monkhorst-Pack 이며 4x4x4 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. 입력파일에 단위셀의 격자길이가 변경될 수 있도록 허용하였다. 이차적으로 단위셀의 8배인 2x2x2 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. 2x2x2 구조에는 Ni과 Si 수가 각각 32개로 총 64개의 원자가 있다. NiSi<sub>2</sub>의 경우 단위셀에 들어있는 Ni과 Si 수는 각각 4개와 8개로 총 12개이다. 2x2x2구조에는 Ni과 Si 수가 각각 32개와 64개로 총 96개이다.

2x2x2구조에서 중간에 위치한 Ni을 Co로 치환하고 VASP 코드로 최적의 원자 위치와 에너지를 계산하였다. 또한 중간에 위치한 Si을 Co로 치환하고 같은 계산을 반복하였다. 일반적으로 Co는 NiSi의 Ni 기준으로 약 5 at. % 정도 첨가된다. NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 2x2x2 구조에 있는 총 32개의 Ni원자에서 1개를 Co원자로 치환하면, 약 3 at. %의 농도가 된다. 따라서 2x2x2 구조는 본 연구를 위한 초격자 크기로 충분한 크기이며, 계산시간을 고려한 적절한 크기이다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiSi과 NiSi<sub>2</sub>의 단위셀 구조를 보여준다. NiSi는 pseudohexagonal orthorhombic 구조이며, 변형된(distorted) NiSi 구조로 볼 수도 있다[12]. Ni과 Si은 4c (site symmetry *m*) 자리를 차지하고 있고, 위치 변수는 각각 (x, 0.25, z)와 (x, 0.75, z)이다. NiSi<sub>2</sub>는 fluorite 구조이며, Ni은 FCC 격자를 이루고, Si는 8개의 사면체 중심에 위치한다.

Table 1은 NiSi과 NiSi<sub>2</sub>의 격자 상수에 대한 문헌값과 본 연구에서 계산한 값을 보여준다. NiSi의 경우 a와 c는 약 2% 정도의 수축이 있으나, b는 거의 수축이 없다. NiSi<sub>2</sub>의 경우도 약 1.3% 정도 감소하였다. VASP 코드는 절대 0도에서의 계산이므로 상온에서 측정된 문헌값보다 값이 작아지는 것이 일반적이다.

Fig. 2는 2x2x2 NiSi<sub>2</sub> 격자구조를 보여준다. (a)는 순수한 NiSi<sub>2</sub> 격자구조, (b)는 Ni 자리에 Co가 치환되어

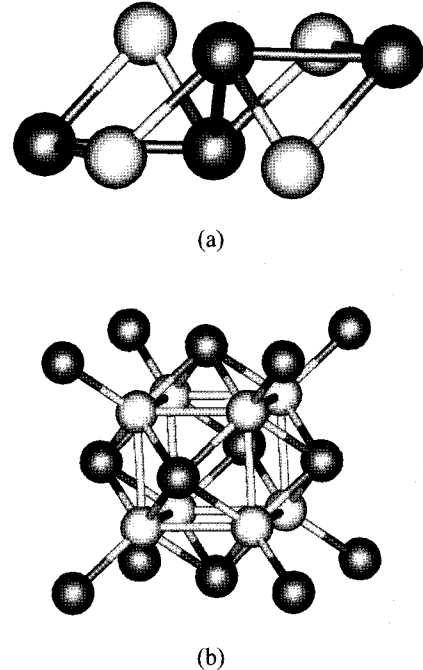


Fig. 1. Unit cell structures of (a) NiSi and (b) NiSi<sub>2</sub>. Dark gray spheres are Ni atoms and light gray spheres are Si atoms.

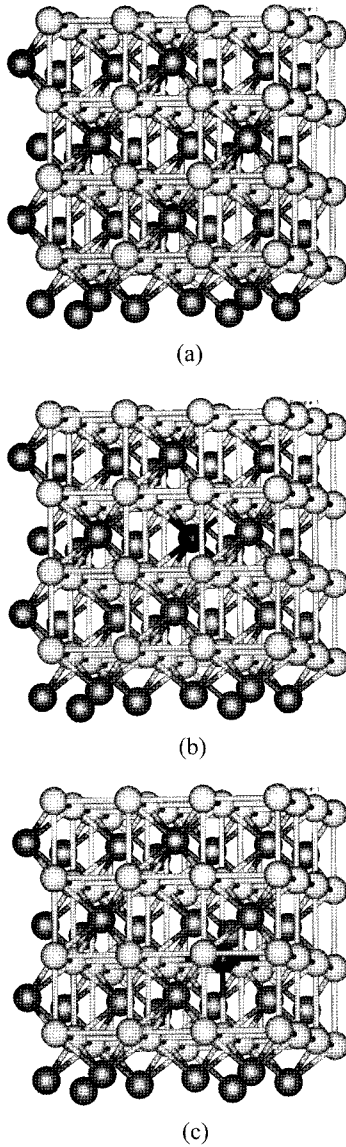
Table 1. Lattice parameters of NiSi and NiSi<sub>2</sub> from literature and calculation

	NiSi**			NiSi <sub>2</sub>
	a	b	c	a
Literature*	5.175	3.332	5.609	5.420
Calculation	5.075	3.327	5.461	5.352
Difference[%]	-1.929	-0.138	-2.640	-1.255

\*[12, 13], \*\*[8]

있는 격자구조, 그리고 (c)는 Si 자리에 Co가 치환되어 있는 격자구조를 보여준다. NiSi<sub>2</sub>는 Fluorite 구조로 Ni 원자 주위에 첫 번째 이웃으로 8개의 Si 원자가 배치되어 있으며, Si 원자 주위에 4개의 Ni 원자가 배치되어 있다. NiSi의 경우도 같은 방법으로 격자구조를 만들 수 있으며, Ni과 Si의 비율이 1:1이므로 Ni 원자와 Si 원자 주위에 6개의 반대 원자가 배치되어 있다.

Table 2는 Si, Co, NiSi, 그리고 Co가 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>의 Ni 자리를 치환한 경우와 Si 자리를 치환한 경우에 대한 VASP로 계산한 최적 에너지 값을 나타내었다. Ni, Si, 그리고 Co의 에너지는 단위셀을 기준으로 계산한



**Fig. 2.** 2x2x2 NiSi<sub>2</sub> lattice structures. (a) pure NiSi<sub>2</sub>, (b) Co substitution in Ni site, and (c) Co substitution in Si site. Dark gray spheres are Ni atoms and light gray spheres are Si atoms. A black sphere is a Co atom.

값이다. 이 자료를 바탕으로 NiSi<sub>2</sub>에 Co를 첨가한 경우의 에너지 변화를 계산할 수 있다. Co가 Ni 자리를 치환하였을 경우에 대한 에너지 변화는 아래의 식으로 간단히 계산할 수 있다.

$$\Delta E_{Co \rightarrow Ni} = (E_{Ni_{1-x}Co_xSi_2} + n_{Ni}\mu_{Ni}) - (E_{NiSi_2} + n_{Co}\mu_{Co})$$

여기서  $E_{Ni_{1-x}Co_xSi_2}$ 는 NiSi<sub>2</sub> 2x2x2 구조에서 Ni 자리에

**Table 2.** 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
Co	-7.979
NiSi	-440.304
Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Si	-442.123
NiSi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub>	-440.201
NiSi <sub>2</sub>	-636.315
Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Si <sub>2</sub>	-638.690
Ni(Si <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>	-639.018

**Table 3.** Energy changes with Co addition to 2x2x2 NiSi and NiSi<sub>2</sub> superlattice structures.

Materials	Substitution	E [eV]
NiSi	Co Ni	-0.355
	Co Si	2.127
NiSi <sub>2</sub>	Co Ni	-0.913
	Co Si	-0.680

Co가 들어 갔을 때의 에너지,  $n_{Ni}$ 는 Ni 원자의 수,  $\mu_{Ni}$ 는 Ni 원자의 에너지,  $E_{NiSi_2}$ 는 순수한 NiSi<sub>2</sub> 2x2x2 구조의 에너지,  $n_{Co}$ 는 Co 원자의 수,  $\mu_{Co}$ 는 Co 원자의 에너지이다. 본 계산에서  $n_{Ni}$ 와  $n_{Co}$ 는 1이다. 마찬가지로 NiSi<sub>2</sub> 2x2x2 구조에서 Si 자리에 Co가 들어 갔을 때의 에너지를 구할 수 있다. NiSi의 경우도 같은 계산법으로 에너지 변화를 계산할 수 있다[8].

Table 3은 Co가 2x2x2 초격자 구조의 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되면서 변하는  $\Delta E$ 값을 나타내었다. 이 계산값으로부터 Co는 Ni 자리를 치환하는 것이 Si 자리를 치환하는 것 보다 에너지를 낮출 수 있어 유리한 것을 알 수 있다. 이 계산법은 절대 0도에서 계산되므로 불순물의 첨가에 따라 생성되는 엔트로피 영향은 고려되어 있지 않다. 일반적으로 순수한 NiSi나 NiSi<sub>2</sub>에 Co가 들어가면 엔트로피는 증가한다. 이 증가분을 고려하지 않아도 순수한 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>보다 더 에너지가 낮아지므로 Co가 첨가된 NiSi와 NiSi<sub>2</sub> 구조는 더욱 안정화된다고 할 수 있다. 또한 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>를 비교하면 NiSi<sub>2</sub>가 Co 첨가에 의해 더 안정화되는 것을 알 수 있다. 하지만 실험적으로는 Co를 첨가하면 NiSi의 열안정성이 향상되는 것으로 보고되어 있다[6, 7]. 따라서 NiSi에

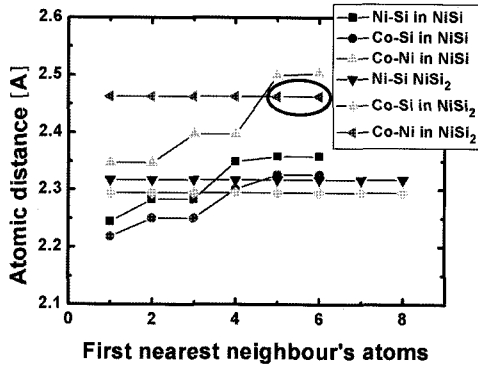


Fig. 3. Atomic distances as a function of the first nearest neighbour's atoms. Ni-Si indicates that a Ni atom is surrounded by Si atoms.

서 NiSi<sub>2</sub>로의 상변태는 두 상 사이에 존재하는 에너지 장벽이 두 상의 에너지 차이보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 3은 Co가 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>에 첨가되면서 생기는 첫 번째 이웃 원자간 거리 변화를 보여준다. Co가 Ni 자리를 치환하면 원자간 거리가 감소하고, Si 자리를 치환하면 증가한다. 이는 NiSi와 NiSi<sub>2</sub> 결정구조 모두에서 같은 경향을 나타낸다. 하지만 Co가 Ni 자리에 들어가서 야기하는 변형보다 Co가 Si 자리에 들어가서 야기하는 변형이 더 크다. 따라서 원자 거리 변화가 적은 Co가 Ni 자리를 치환하는 경우가 원자 거리 변화가 큰 Co가 Si 자리를 치환한 경우보다 에너지가 더 낮아짐을 알 수 있다.

NiSi<sub>2</sub>의 경우에는 Ni과 Si의 1:2 비율로 인해, Ni의 첫 번째 이웃 원자수, 즉 배위수는 8이고, Si의 배위수는 4이다. NiSi<sub>2</sub>에 있는 Ni-Si은 Ni 원자 주위에 Si 원자가 배치되어 있는 것을 의미한다. Ni-Si의 배위수는 8이다. Fig. 3에 나타나 있지 않지만 Si-Ni의 경우는 Ni-Si과 같은 원자 거리이지만 배위수는 4이다. Co-Si의 경우는 Ni-Si 보다 원자거리가 짧아진다. Co-Ni의 경우는 Si-Ni 보다 원자거리가 길어지고, 또한 그림에 타원형으로 표시되어 있듯이 배위수가 4가 아니고 6이 된다. 즉 Si 자리에 들어간 Co는 주위 원자들의 위치를 변형시켜 배위수를 4에서 6으로 늘리는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Co 첨가가 NiSi와 NiSi<sub>2</sub> 결정구조의 안정성에 미치는 영향을 이해하기 위해 *ab initio* 법으로 Co가 Ni 자

리를 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 NiSi와 NiSi<sub>2</sub>보다 더 낮은 에너지를 가졌다. Co와 주변 원자간의 거리 변화는 Co 첨가의 의한 에너지 변화와 잘 일치한다. NiSi와 NiSi<sub>2</sub>를 비교하면 NiSi<sub>2</sub>가 NiSi보다 더 안정화됨을 알 수 있으나, 실험적으로 NiSi의 안정성이 향상되는 것으로 두 상 사이에 존재하는 에너지 장벽이 두 상간의 상변태를 억제하는 것으로 판단할 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2007년도 한국기술교육대학교 교수 해외 파견연구비 지원에 의하여 연구되었습니다. 본 연구에서 사용한 VASP 코드와 관련하여 많은 도움을 준 Dr. Zungang Mao와 Dr. David N. Seidman (Northwestern University)에게 감사를 드립니다.

#### 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. Foggiato, 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. K. J. Han, Y. J. Cho, Y. C. Kim, S. Y. Oh, Y. J. Kim, W. J. Lee, and H. D. Lee, "Effect of silica top layer and Co interlayer on the thermal stability of nickel silicide," *J. Semicon. & Display Equip. Technol.*, Vol. 4(2), pp. 7-10, 2005.

7. S. H. Cheong, O. S. Song, and M. S. Kim, "Property of cobalt nickel silicide by thermal annealing of Co/Ni bilayer on a silicon substrate," *Metals and Materials Int.*, Vol. 12(2), pp. 189-192, 2006.
8. Y. -C. Kim, H. -I. Seo, "Ab-initio calculation on Co substitution into NiSi", to appear in *Kor. J. Mater. Soc.*, 2007.
9. G. Kresse and J. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 1758-1775, 1999.
10. D. M. Wood and A. Zunger, "A new method for diagonalising large matrices," *J. Phys. A*, Vol. 18, pp. 1343-1359, 1985.
11. P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences – the case of SCF iteration," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 73(2), pp. 393-398, 1980.
12. M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, "Refinement of the structure of nickel monosilicide crystals," *Inorg. Mat.*, Vol. 38(2), pp. 120-123, 2002.
13. S. L. Cheng, S. W. Lu, C. H. Li, Y. C. Chang, C. K. Huang, and H. Chen, "Fabrication of periodic nickel silicide nanodot arrays using nanosphere lithography," *Thin Sol. Films*, Vol. 494, pp. 307-310, 2006.