

GaN 에피층 성장을 위한 MOCVD 반응로의 가스 유동에 관한 수치해석

신창용*·백병준**

Numerical Analysis on the Gas Flows in MOCVD Reactor for the Growth of GaN Epitaxy

C.Y. Shin, B.J. Baek

Key Words: MOCVD (유기금속화학기상법), Precursor (선구물질), Chemical species (화학종), Susceptor (반응면), Diffusion Coefficient (확산계수)

Abstract

Numerical calculation has been performed to investigate the fluid flow, heat transfer and local mass fraction of chemical species in the MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) manufacturing process. The mixing of reactants (trimethylgallium with hydrogen gas and ammonia) was presented by the concentration of each reactants to predict the uniformity of film growth. Effects of inlet size, location, mass flow rate and susceptor/cold wall tilt angle on the concentration were reported. The newly developed reactor, that precursors were supplied at separated inlet to prevent from premixing, was investigated to obtain the quantitative verification. As a results, the optimum mass flow rate, wall tilt angle and inlet conditions were proposed.

기 호 설 명

L	: 암모니아 유입부 높이 (mm)
M	: 혼합물의 분자량
T_s	: 반응면 온도 (K)
U_{H_2}	: H_2 혼합물 유입속도 (m/s)
U_{NH_3}	: NH_3 유입속도 (m/s)
m_{NH_3}	: NH_3 질량분율
m_{TMG}	: TMG 질량분율
γ	: 상부벽면 경사각 ($^\circ$)
ρ	: 혼합물의 밀도 (kg/m^3)

지를 이용하여 가스를 분해함으로써 고체상태의 안정된 박막을 기판 위에 형성하는 것을 말한다. CVD를 이용한 박막성장 장치는 일반적으로 가스나 박막의 성분을 구성하는 source, 가스나 source의 분배 및 혼합장치, 반응로(reactor), 기판의 가열장치, 반응압력과 반응이 끝난 가스의 배기 장치로 구성된다. 일반적으로 박막의 성장 및 성장된 박막의 특성에 영향을 주는 주요한 요소들은 반응가스의 특성, 순도와 공급되는 활성화에너지의 양, 기판의 온도, 반응물의 비율, 가스의 질량유량, 반응로의 기하학적 형상 등이다.

Eversteyn등⁽¹⁾은 단순한 형태의 CVD 반응로의 유동 특성이 박막 성장에 미치는 영향을 실험적으로 검토하여 열대류(thermo convection)의 효과가 중요한 인자가 됨을 발표하였으며, Chiu와 Jahulia 등⁽²⁾은 Eversteyn등이 사용한 동일 모델을 적용하여 열전달 특성에 대한 수치해석을

* 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

** 전북대학교 기계항공시스템공학부 교수

1. 서 론

CVD(chemical vapor deposition)는 활성화에너

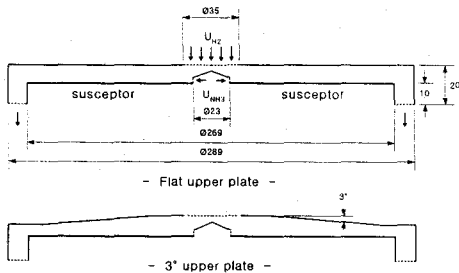
수행하였다.

MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)은 CVD 공정의 일종이나 박막성장시 precursor로서 MO source를 중심으로 수소나 다른 반응물들을 사용하여 박막을 성장하는 것이 기존 CVD와 차이가 있다. 이러한 MOCVD에 의하여 기존의 열 CVD에 비해 비교적 낮은 온도에서 에피층의 성장이 가능하게 되었다.

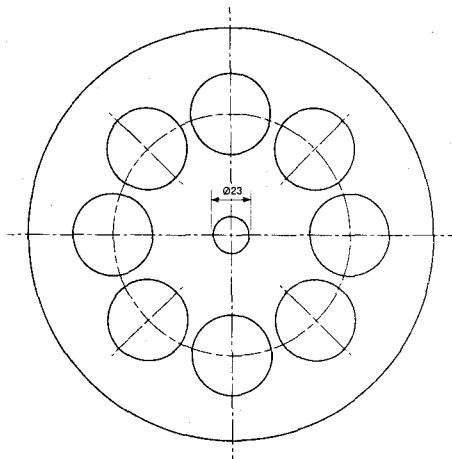
현재 영상, 그래픽 및 표시소자 등 발광소자를 이용하는 분야에서 완전한 색상의 구현을 위해서는 청색 발광다이오드(LED)의 실용화가 시급한 문제이다. 청색 발광다이오드를 위해서는 사파이어 웨이퍼(sapphire wafer)기판 위에 MOCVD에 의해 GaN계 III족 질화물반도체의 성장시킴으로써 가능하다. 그러나 GaN계 III족 질화물 반도체 성장은 약 1000°C ~ 1100°C 의 고온에서 이루어지

기 때문에 MO source나 수송가스의 대류에 의한 영향이 지배적이다. Fotiadis 등⁽⁴⁾은 2차원 및 3차원 organic vapor phase epitaxy) 반응로의 전달 현상 모델에 대해 수치형 축대칭 MOVPE(metal 상에 대한 유한 해석 결과를 보고하고 있으며, Pawlowski 등⁽⁵⁾은 TMG(trimetal-gallium)와 암모니아로부터 GaN을 성장시킬 수 있는 MOVPE의 기초적 반응 모델을 개발하였다. Theodoropoulos 등⁽⁶⁾은 수소를 수송가스로 하는 혼합물에 희석된 암모니아와 TMG로부터 GaN의 형성을 나타내는 간단한 kinetic model을 사용하여 반응물의 공급결손을 보완할 수 있는 입구설계 지침을 제시하고 있다.

이와 같이 희박 농도의 반응물이 수송가스에 희석된 단일 성분의 주입가스에 대한 연구가 수행되어 왔으나, GaN MOCVD에서와 같이 비교적 높은 농도의 암모니아의 공급이 요구되는 다종의 성분(multi-component)이 혼합된 연구는 미흡한 실정이다. 특히 온도에 불안정한 암모니아의 혼합 및 그 분포에 관한 정보는 안정된 박막의 성장에 중요한 요인이 되나, TMG 및 수소가스 등 주요 화학종(chemical species)의 보존방정식을 열 및 운동량 방정식과 복합적으로 계산해야 하는데 그 어려움이 있다. 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 수평형 반응로를 개선하여 입구의 상·하부에서 precursor를 공급하는 모델에 대하여 노즐의 크기 및 위치, 유량, 반응면의 온도, 상판의 열적 조건 등 내부 유동에 미치는 각종 요인의 영향을 수치해석으로 분석하였다.



(a) 2-D Cross Section of Reactor



(b) Ø2"×8 Pockets for GaN growth
Fig.1 Schematics of MOCVD reactor

2. 수치적 연구

2.1 해석모델

본 연구에서 채택한 계산모델의 기하학적인 형상은 Fig. 1(a)와 같이 수평인 반응면과 채널윗면의 경사도를 고려한 수평채널에 대한 2차원 해석과 이 결과를 기초로 적정 설계인자를 고려한 축대칭 3차원 유동해석을 수행하였다. 반응로의 구성은 미반응 영역인 입구영역과 출구영역, 그리고 고온의 반응영역으로 구분할 수 있다. 3차원 반응영역은 Fig.1(b)와 같은 Ø=269mm의 원판으로서 r=75.5mm의 위치에 있는 8개의 Ø51mm의 웨이퍼용 pockets에서 GaN 성장이 이루어지도록 고안된 형상이다. 입구영역은 TMG와 수소가 수직방향으로 공급되는 Ø35mm의 유입부와 반응

면의 중심에서 Ø23mm 위치에 있는 원통의 벽면 (L=3mm)을 통해 반응면과 수평인 암모니아의 유입부로 구성된다. 또한 축중심에서 원뿔형 벽면을 설치하여 축방향 유동에 의한 정체영역을 제거할 수 있도록 하였다. 수소가스는 3000 SCCM, 암모니아 1500 SCCM을 기준으로 그 부피를 변화시켜 그 영향을 검토하였다. 또한 MO source로서 40 SCCM의 TMG가 수소에 의해 bubbling되어 반응로에 유입된다. TMG를 수송하는 기체로는 1기압의 수소 가스를 사용하였다. 수평 채널은 높이 H가 10mm이고, 반응이 일어나는 반응면의 온도 T_s 는 1300K이다.

2.2 해석방법 및 경계조건

반응가스로부터 경계층을 통해 기관으로 확산됨으로서 이루어지는 박막의 성장은 유체역학적 또는 열적 경계층 두께 등에 의해 지배적으로 영향을 받는다. 본 연구에서는 위의 공급량을 기준으로 입구속도 및 반응면 주위의 형상 변화등이 가스의 혼합에 미치는 영향이 검토되었다.

반응기내에서의 유동특성과 화학반응을 고찰하기 위하여 유한체적 프로그램인 FLUENT를 사용하여 해석하였다. 반응면을 통한 열전달과 원료가스의 유동은 정상상태 층류 유동에 대한 일반적인 질량 보존, 운동량 보존, 에너지식을 적용하였으며 화학종(chemical species)에 대한 보존방정식은 i 번째 화학종에 대한 대류-확산식의 해를 통하여 국소 질량분율(local mass fraction)을 예측할 수 있는 다음의 식을 적용하였다.⁽⁷⁾

• 운동량방정식

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu(\nabla \bar{v}) + \rho \bar{g} \quad (1)$$

• 에너지방정식

$$\rho C_p(\bar{v} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (2)$$

• 화학종방정식

$$\bar{v} \cdot \nabla(\rho m_i) = -\nabla \cdot J_i \quad (3)$$

$$i = 1, \dots, n-1,$$

여기에서 농도 기울기에 의한 확산 플럭스는

$$J_i = \rho \frac{M_i}{M} \sum_{j=1, j \neq i}^n D_{ij} (\nabla m_j + m_j \frac{\nabla M}{M}) - D_i^T \frac{\nabla T}{T} \quad (4)$$

M_i : 화학종 i 의 분자량,

D_{ij} : 화학종 i, j 간의 확산계수,

D_i^T : 화학종 i 의 혼합물내 열확산 계수

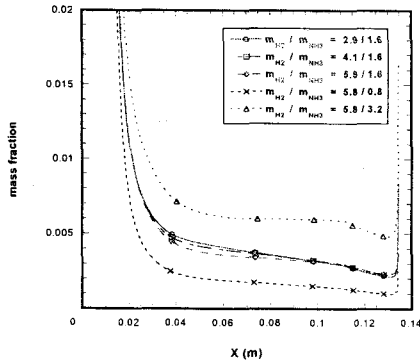
이며, 운동량, 에너지식 등의 계산을 위한 경계조건은 다음과 같다. 반응이 일어나는 반응면의 온도는 실제 사용조건인 1300K를 사용하였으며, 반응면을 제외한 모든 면은 등온($T_s=300K$) 조건으로 가정하였다. 반응면에서의 복사는 무시하였다. 입구가스의 온도, 농도, 속도는 균일한 값이며 출구에서는 그 변화율을 0으로 하였다. 1300K의 고온의 반응면에서의 표면반응은 TMG와 암모니아의 표면으로의 확산에 비해 매우 빠르게 이루어진다. 따라서 표면에 도달된 모든 반응물질은 도달 즉시 소멸된다는 조건으로부터 반응표면에서의 암모니아 및 TMG의 질량분율은 0으로 하였다.⁽⁸⁾

3. 해석결과 및 고찰

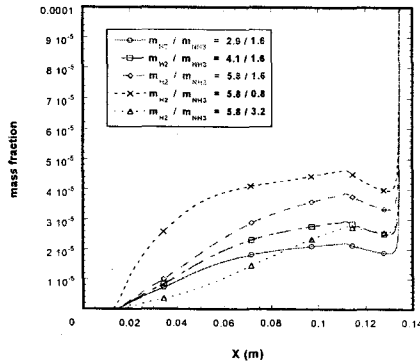
GaN 박막성장을 위한 MOCVD 반응로내의 열 및 물질전달에 관한 수치해석을 수행하였다. 수소를 수송가스로 하여 혼합되는 TMG와 암모니아 가스의 혼합과정을 분석하고 반응면 위의 precursor들의 균일 농도분포를 유지하기 위한 입구형상, 주입가스량 및 반응면의 각도 등의 영향이 검토되었다.

단일 입구 형상을 통하여 유기금속화합물을 공급하면 MO-source와 암모니아의 충분한 혼합의 관점에서는 우수하나 이들은 일정한 시간이 지나면 반응을 일으키게 되어 $(MO)_xNH_3$ 의 부산물을 생성하게 된다. 이들 반응이 활발할 경우 GaN 계열의 질화물 성장이 부분적으로 이루어지거나 저급의 박막성장이 된다. 따라서 TMG와 수송가스로서의 수소와 암모니아를 각각 축방향과 반경방향으로 분리시켜 공급하였다.

Fig.2는 입구의 상·하부에서 주입되는 수소 및 암모니아의 체적유량이 반응면 위의 암모니아 및 TMG 질량분포에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 경사각 3°의 채널에 대해 TMG 40 SCCM, 암모니아 1600 SCCM과 수송기체로서 수소 5800 SCCM을 기준($m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/1.6$)으로 암모니아, 수소 가스의 공급량에 따른 변화를 도시하였다. $m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/1.6$ 일 때 반응면이 존재하는 $x=50mm \sim 100mm$ 사이에서 비교적 균일한 질량분포를 나타내고 있으며, 수소량이 감소하여 $m_{H_2}/m_{NH_3}=4.1/1.6$ 과 $m_{H_2}/m_{NH_3}=2.9/1.6$ 이 되면 반응면의 전반부에 도달되는 암모니아의 질량은 미세하게 증가하여 불균일성이 증가한다. 또한 암모니아의 공급량에 따라 그 농도가 현저하게 증가



(a) NH₃



(b) TMG

Fig. 2 Effect of volume flow rate of precursor on the mass fraction of NH₃ & TMG

하여 질량비 $m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/3.2$ 일 때 반응부의 암모니아의 양이 $m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/1.6$ 에 비해 70%이상 증가하며, 60mm~100mm사이에서 균일한 질량분포를 나타내고 있다. Fig.3(b)는 수소 및 TMG와 암모니아 양의 변화가 반응면 위의 TMG 질량분포에 미치는 영향을 나타낸 것이다. TMG의 양이 일정하게 (40 SCCM) 공급될지라도 수송가스인 수소의 양이 증가($m_{H_2}/m_{NH_3}=2.9/1.6\sim 5.8/1.6$)함에 따라 반응면 위의 TMG 질량분율은 반응면 후반부에서 현저하게 증가하며, $m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/0.8$ 일 때 TMG 질량 및 균일성에서 우수한 결과를 나타낸다. 암모니아 양이 증가($m_{H_2}/m_{NH_3}=5.8/1.6\sim 5.8/3.2$)함에 따라 TMG 농도는 감소하며, 균일성 또한 저하됨을 알 수 있다. 즉, 공급 암모니아의 증가는 고온인 암모니아의 확산 및 속도 영향이 지배적으로 작용하여 채널 상부의 벽면으로의 유동이 증가함으로써 상부로부터의 TMG 유입을 방해하여 반응면 주위의 TMG 농도를 감소시키는 결과를 나타내고 있다.

Fig.3~Fig.5는 GaN 성장을 위해 다수의 웨이퍼를 설치할 수 있는 3차원 축대칭 유동에 관한 해석 결과이다.

Fig.3은 3차원 원판형 반응면($\gamma=0^\circ$) 위의 암모니아 질량분율에 미치는 presursor 가스량의 영향을 나타낸 것이다. 반응면과 10mm 간격으로 평행한 환상공간에 2차원 채널과 동일한 수소량 (5,800SCCM)과 암모니아 량(1,600SCCM)을 공급한 경우에는 실제 웨이퍼가 놓이는 $r=50\text{mm}$ 와 $r=100\text{mm}$ 사이에서 암모니아가 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 이는 반경이 커질수록 유동영역이 각도에 비례하여 급격하게 증가함을 반영하는 결과로서 단위체적 당 암모니아 량이 급격하게 감소함을 알 수 있다. 따라서 원판의 위에서 원주방향으로 다수의 웨이퍼가 놓이는 실제 현상에서는 precursor의 공급량이 현저하게 증가되어야함을 알 수 있다. 일정한 량의 수소 (5,800SCCM)에 대하여 암모니아의 량이 증가함에 따라($m_{NH_3}=4,800\text{SCCM}$ 과 $8,000\text{SCCM}$) 반응면 위의 암모니아의 량은 증가하나, 웨이퍼의 양 끝단의 위치에서 질량분율의 불균일이 심하게 나타나며, 수소공급량의 증가와($m_{H_2}=17,400, 29,000\text{SCCM}$)함께 반응면 전반부의 암모니아 질량이 감소함으로써 불균일성이 개선되고 있으나, 만족할 정도가 되지 못하고 있다.

Fig.4는 반응면 위의 암모니아 질량분율의 균일성을 향상시키기 위하여 경사각 및 수소량이 반응면 위의 암모니아 질량분율에 미치는 영향을 도시한 것이다. 경사각의 변화는 반응면과 10mm간격인 냉각벽면의 $r=40\text{mm}\sim 71\text{mm}$ 위치에서 $\gamma=0^\circ\sim 5.6^\circ$ 이며 수소의 공급량은 $m_{H_2}=29,000\sim 55,100$ SCCM로 변화한다. 동일한 precursor 량($m_{H_2}/m_{NH_3}=29.0/8.0$)에 대하여 경사각

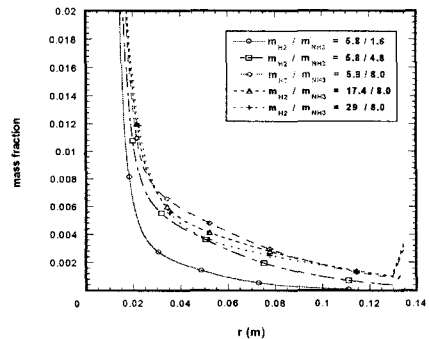
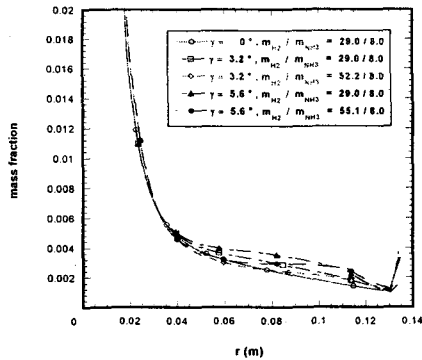
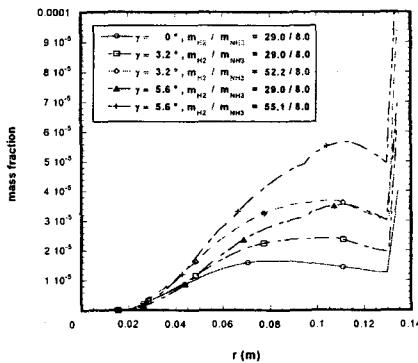


Fig. 3 Effect of inlet velocity on mass fraction of NH₃ for axisymmetric susceptor



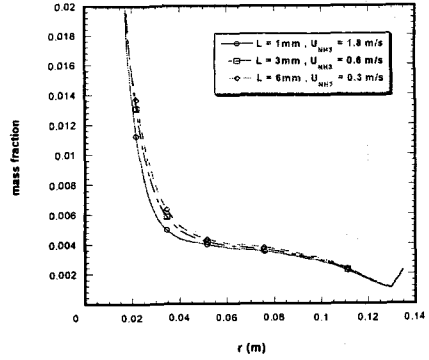
(a) NH₃



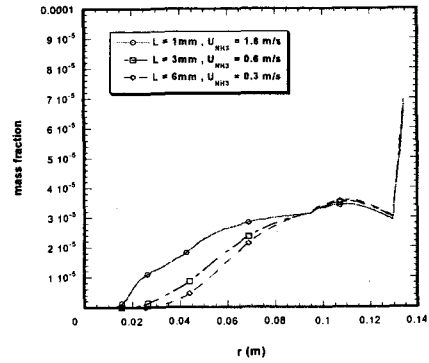
(b) TMG

Fig. 4 Effect of top wall inclination and volume flow rate of H₂ on the mass fraction of NH₃ & TMG

이 증가함에 ($\gamma=0^\circ\sim 5.6^\circ$) 따라 암모니아의 질량 분율이 증가하며, 그 균일성 또한 개선됨을 알 수 있으나, $r=80\text{mm}$ 이후에서 완만한 감소가 존재한다. 이 불균일성은 수송가스인 수소의 량의 증가에 의해 개선될 수 있으며, 암모니아의 량이 8,000SCCM로 일정할 때 수소증가량 ($m_{\text{H}_2}/m_{\text{NH}_3}=29.0/8.0\sim 55.1/8.0$)에 따라 $r=60\text{mm}$ 의 웨이퍼의 전반부에서는 그 량이 감소하나, 후반부($r=100\text{mm}$)이후에서 미세한 변화에 따라 그 균일성이 향상됨을 알 수 있다. 결과적으로 $\gamma=5.6^\circ$, $m_{\text{H}_2}/m_{\text{NH}_3}=55.1/8.0$ 의 조건에서 비교적 넓은 구간 ($r=50\text{mm}\sim r=101\text{mm}$)에서 균일한 암모니아 질량 분포를 유지할 수 있음을 나타낸다. Fig.4(b)는 경사각 및 수소량이 반응면 위의 TMG 질량분포에 미치는 영향을 나타낸 것이다. precursor의 량이 일정하게 ($m_{\text{H}_2}/m_{\text{NH}_3}=29.0/8.0$) 수평일 때 반응면 후반부에서 감소하는 TMG 질량분율이 경사각에 따라 증가하며, 수송가스인 수소의 량이 증



(a) NH₃



(b) TMG

Fig. 5 Effect of inlet size on the mass fraction of NH₃ & TMG

가($m_{\text{H}_2}/m_{\text{NH}_3}=29.0/8.0\sim 55.1/8.0$)함에 따라 반응면 위의 TMG 질량분율은 반응면 후반부에서 현저하게 증가함을 알 수 있다.

Fig.5는 암모니아 주입구의 크기가 암모니아 및 TMG의 질량분포에 미치는 영향을 도시한 결과이다. $\gamma=5.6^\circ$ 일 때 공급되는 수소 및 암모니아의 질량을 각각 29,000SCCM과 8,000SCCM로 일정하게 유지하며, $\phi=23\text{mm}$ 에서 입구의 높이를 1mm, 3mm와 6mm로 변화시켰다. 이때 8,000SCCM로 공급되는 암모니아의 유입속도는 각각 1.8m/s, 0.6m/s, 0.3m/s이다. 동일한 량의 암모니아가 공급되고 있음에도 불구하고 단면적 감소에 따른 입구속도가 증가함에 따라 채널의 위로 분사되는 암모니아의 질량이 증가하여 반응면 전반부의 암모니아의 량이 미세하게 감소하고 있으나, 균일성은 약간 향상됨을 알 수 있다. Fig.5(b)는 암모니아 주입구의 크기가 TMG의 질량분포에 미치는 영향을 도시한 결과이다. 상부 주입구에서 공급된 TMG는 유동이 진행됨

에 따라 반응면 후반부에서 증가된 질량분포를 나타내며, 유입구의 길이 L 이 축소됨에 따라 원뿔각이 작아짐으로서 TMG는 반응면 전반부로의 유입이 급격하게 증가함을 알 수 있으며 $L=1\text{mm}$ 에서 비교적 균일한 질량분포를 나타낸다. 그러나, 단면적 감소에 따른 암모니아 입구속도가 증가($U_{\text{NH}_3}=1.8\text{m/s}$)는 불안정한 유동의 요인이 될 것이다.

4. 결 론

GaN 박막성장을 위한 MOCVD 반응로내의 열 및 물질전달에 관한 수치해석을 수행하였다. 수소를 수송가스로 하여 TMG와 암모니아 가스의 혼합과정을 분석하여 입구형상, 주입가스량 및 경사면의 각도 등이 반응면 위의 precursor의 질량분포에 미치는 영향을 요약하면 다음과 같다.

(1) 수평으로 놓인 반응면에 서로 다른 위치에서 TMG와 암모니아를 분리시켜 공급하는 경우, 유입된 암모니아는 고온의 반응면에서 농도가 급격히 감소하며, 유동이 진행됨에 따라 지속적으로 감소한다. 상부 벽면의 경사각이 증가함에 따라 암모니아 및 TMG의 질량분율이 증가하며, 경사각 3° 에서 균일한 암모니아의 질량분포를 유지할 수 있었다. 그러나 TMG의 균일성은 경사각의 증가와 함께 감소한다.

(2) 수소의 증가에 따라 반응면 위의 암모니아 질량분율에는 큰 영향이 없으나, 균일성은 개선되며, TMG 농도는 증가한다. 암모니아 공급의 증가는 반응면 위의 암모니아 농도를 현저하게 증가시키나, TMG 농도를 감소시킨다. 이 상반된 결과를 검토하여 적정 암모니아 및 TMG 공급량이 제시되었다.

(3) 암모니아 공급을 위한 단면적을 축소함에 따라 반응면 전반부의 암모니아의 양이 미세하게 감소하여, 균일성은 약간 향상되나, 원뿔각이 작아짐으로서 TMG는 반응면 전반부로의 유입이 증가하여 비교적 균일한 질량분포를 나타낸다. 그러나, 단면적 감소에 따른 암모니아 입구속도의 증가는 불안정한 유동의 요인이 될 것이다.

(4) 원판 위에 웨이퍼가 놓이는 3차원 축대칭 유동은 반경이 커질수록 유동 면적이 각도에 비례하여 급격하게 증가함으로써, 단위체적 당 암모니아 양이 급격하게 감소한다. 다수의 웨이퍼 위의 균일한 암모니아 질량분포를 위한 경사각

(5.6°) 및 암모니아 및 수소의 질량비 ($m_{\text{H}_2}/m_{\text{NH}_3}=55.1/8.0$)가 제시되었다.

참고문헌

- (1) Eversteyn, F.C., Severin, P. J. W., Brekel, C. H. J., and Peek, H. L., 1970, "A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor," J. Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 7, pp. 925-931.
- (2) Chiu, W. K. S. and Jaluria, Y., 1997, "Heat Transfer in Horizontal and Vertical CVD Reactor," HTD-VOL. 347, ASME National Heat Transfer Conference, Vol. 9, pp. 293-311.
- (3) Chiu, W. K. S. and Jaluria, Y., 1998, "Heat and Mass Transfer in Continuous CVD Reactors," Proc. of 11th IHTC, Vol. 5, pp. 187-192.
- (4) Fotiadis, D. I., Kieda, S. and Jensen, K. F., 1990, "Transport Phenomena in Vertical Reactors for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," J. of Crystal Growth, Vol. 102, pp. 441-470.
- (5) Pawlowski, R. P., Theodoropoulos, C., Salinger, A. G., Mountziaris, T. J., Moffat, H. K., Shadid, J. N. and Thrush, E., J., 2000, "Fundamental models of the metalorganic Vapor-phase Epitaxy of Gallium Nitride and Their Use in Reactor Design," J. of Crystal Growth, Vol. 221, pp. 622-628.
- (6) Theodoropoulos, C., Mountziaris, T. J., Moffat, H. K., and Han, J., 2000, "Design of Gas Inlets for the Growth of Gallium Nitride by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," J. of Crystal Growth, Vol. 217, pp. 65-81.
- (7) Fluent Inc., 1998, "Fluent User's Guide"
- (8) Hartnett, J. P., Irvine, T. F., 1996, "Advances in Heat Transfer," Academic Press, Vol. 28
- (9) Perry, R. H., Green, D. W., 1997, "Chemical Engineers' Handbook," International Edition