

## MOCVD 반응기의 온도분포가 필름 성장률에 미치는 영향에 대한 연구

김병호\* , 임익태\*\* , 김광선\*\*\*

\*한국기술교육대학교 기계공학과, \*\*국립익산대학 자동차과,

\*\*\*한국기술교육대학교 메카트로닉스공학부

### 초록

본 연구에서는 MOCVD 반응기의 온도분포가 필름 성장률에 미치는 영향에 대해 분석하였다. 온도해석에는 반응기 벽면의 전도열전달과 기체의 대류열전달이 포함되었다. 또 서셉터와 실험에 사용된 그래파이트 평판 사이의 웨이퍼 미세 간극을 해석에 포함하여 반응기 내부의 온도를 예측하였다. 정밀한 온도해석을 통해 얻은 반응기의 온도 분포를 이용하여 GaAs와 InP의 필름성장률을 해석하였으며 그 결과 미세 틈새가 GaAs의 필름 성장률에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

### 1. 서론

박막 기술은 미래 과학 기술을 지탱해 나갈 핵심 기술 중의 하나로 인식되어 왔으며 일찍부터 첨단 기술에서 거대 산업에 이르기까지 우리의 일상 생활 속에서 다양하게 응용되어 왔다. CVD방법 중 유기금속화합물(metal-organic compound)을 사용하는 MOCVD방법은 좋은 스텝커버리지(step coverage)특성, 에피택시 성장(epitaxy growth)과 선택적 증착(selective deposition), 그리고 대면적 활용 가능성 등의 많은 장점을 가지고 있다. III-V족 화합물 반도체 박막을 제조하기 위한 설계 작업과 최적 공정 조건을 찾기 위한 노력으로 수치해석적 접근을 이용한 공정의 해석은 MOCVD공정에 대한 물리적 이해 및 설계 시간의 감소에 큰 도움이 되었다. 여러 연구자들의 수치해석결과<sup>(1-4)</sup>는 필름 성장에 관여하는 중요한 물리적 요인을 잘 말해주고 있는데 Tirtowidjojo와 Pollard<sup>(1)</sup>는 GaAs필름 성장에 대하여 232종의 기상 반응과 115종의 표면 반응을 열 및 기체의 유동과 함께 고려하여 모델을 세우고 필름 증착률을 예측하였으며, Mountziaris와 Jenson<sup>(2)</sup>은 trimethyl-gallium (TMGa)과 Arsine (AsH<sub>3</sub>)을 이용한 반응에서 발생할 수 있는 거의 모든 반응을 고려하고 이에 대한 반응상수를 여러 문헌을 통해 조사한 바 있다. Feron 등<sup>(4)</sup>은 InGaAsP, InGaAs 및 InGaP의 성장 해석을 위한 수학적 모델을 제안하였으며 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 화학 조성을 분석하고 해석결과와 비교하였다. 열전달 해석에 있어서는 Mucciato와 Lovergine<sup>(5)</sup>은 3차원 반응기를 해석함에 있어 원통형 외부 배럴의 대류 열전달 계수를 실험값과 비교하여 구하였다. CVD해석에 있어 열복사의 영향<sup>(6-8)</sup>은 그 중요성이 간과 될 수 없는데, Bergunde 등<sup>(6)</sup>은 회체 확산 반사에 대한 형태 계수(view factor)와 구형 조화 함수 근사를 접목하여 복잡한 형상의 유리 요소를 복사와 전도의 복합 열전달로 해석하였다. Kadinski 등<sup>(8)</sup>은 반응기 상부 벽면에 대해 흡수계수, 방사율, 반사율, 투과율등의 영향을 규칙반사(specular wall)와 확산반사(diffuse wall) 및 필름이 증착되었을 때로 세분화하여 해석하였으며, 그 결과

상부 벽면 온도가 서셉터의 방사율과 벽면형태에 따라 40~70K의 변화 폭이 있음을 밝혀 내어 이에 대한 세부적인 연구의 중요성을 시사하였다. 이와 같이 MOCVD 반응공정에서의 열전달에 대한 연구는 반응기 설계 뿐만 아니라 공정의 제어를 위해서도 매우 중요하다. 본 연구에서는 좀 더 정확한 필름 성장률 해석을 위해서 반응기에 대한 정밀한 열전달 해석을 시도하였다. 실험과 근접한 조건을 부여하기 위하여 실제 측정 장비에 존재하는 서셉터와 그래파이트 평판 사이의 미세한 틈새를 고려하여 열전달 해석을 수행하였다. 또한 반응기 벽 내부의 전도 열전달을 포함하여 해석을 수행하였다. 해석 결과에 대한 평가는 기존 연구<sup>(4)</sup>에서 FE-SEM(field effect scanning electron microscope)장비를 통해 얻은 실험에 의한 성장률과 수치해석 결과값을 비교하는 방식으로 수행하였다.

## 2. 해석

### 2.1 해석 대상

해석에 사용한 반응기는 Fig. 1과 같은 수평형 반응기(AIXTRON AIX200/4)이다. 반응이 일어나는 내부의 반응기는 직사각형 단면으로 되어 있으며 이를 원통형의 외부 쿼츠(quartz) 배럴이 감싸고 있다. 내부 반응기 역시 필름이 부착되는 중앙 하단부를 제외하고는 쿼츠(quartz)로 이루어져 있으며 필름이 형성되는 중앙부분에는 반응기 전체 영역의 필름 성장률을 측정하기 위하여 267mm 길이의 그래파이트 평판<sup>(4)</sup>을 위치시켰다. 내부 반응기의 유입구는 분리판에 의해 상하의 두 부분으로 이루어져 있으며, 상부로는 III족 원료인 tri-methyl-gallium(TMGa)와 tri-methyl-indium(TMIn)이, 하부로는 V족 원료인 tertiary-butyl-arsine(TBAs)와 tertiary-butyl-phosphine(TBP)가 수소에 혼합되어 공급된다. 내부 반응기로 유입되는 전체 기체의 유량은 13000scm으로, 상부 유입구로 7500scm, 하부 유입구로 5500scm이 유입되며 반응기 내부의 압력은 10kPa로 유지된다. 초기에 유입되는 TMGa와 TBAs 원료의 분압은 0.573과 18Pa이며, TMIn와 TBP 원료의 분압은 각각 0.437과 18Pa이고, 히터의 온도는 883K로 유지된다. 유입 반응 가스의 온도는 300K로 일정하다고 가정하였으며, 유입속도는 유입구의 면적과 원료기체의 유량 및 온도와 압력으로부터 계산할 수 있는데, III족 원료(TMGa, TMIn), V족 원료(TBAs, TBP) 및 냉각 기체에 대해 각각 1.7m/s, 1.25m/s 및 18m/s이다. 앞에서 언급한 것과 같이 온도해석에서는 Fig. 1과 같이 그래파이트 평판과 서셉터 사이의 웨이퍼가 놓이게 되는 1mm의 미세 간격을 모델링하였다. 열전달 해석을 통해 반응기 내부의 온도 분포를 구하였으며 도출된 온도 분포를 이용하여 화학반응을 해석하여 GaAs와 InP의 필름 성장률을 구하였다.

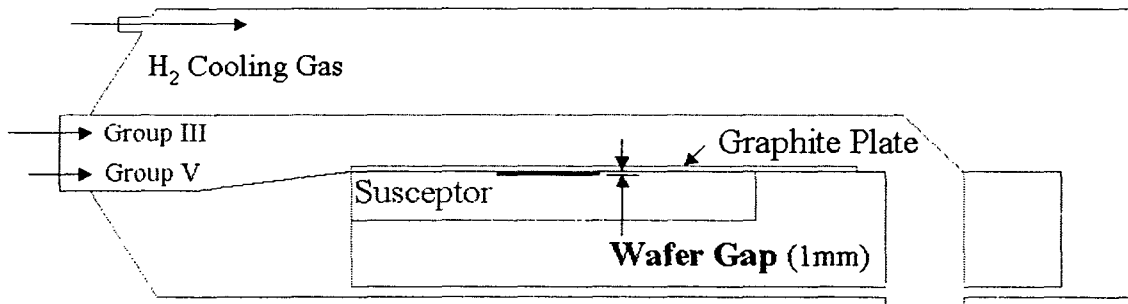


Fig.1 Schematic of a horizontal MOCVD reactor

2.2 해석 방법

반응기 내부의 유동과 온도 분포를 구하기 위해 3차원, 정상상태, 압축성, 층류유동에 대한 다음 식 (1) ~ (3)과 같은 연속방정식과 운동량 방정식, 에너지방정식을 사용하였다. 반응기내의 기체는 이상기체 거동으로 가정하였다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}^r) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{D(\rho \mathbf{v}^r)}{Dt} = \rho \mathbf{g}^r - \nabla P + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{v}^r) \right] \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & C_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}^r T) \\ &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot \left( RT \sum_{i=1}^N \frac{D_i^T}{m_i} \nabla(\ln f_i) - q_{ri} \right) + \sum_{i=1}^N \frac{H_i}{m_i} \nabla \cdot \mathbf{j}_i^r - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K H_i v_{ik} (\xi_k - \xi_{-k}) \quad (3) \end{aligned}$$

여기서  $t, \rho, \mu, \lambda$ 는 시간, 밀도, 점성계수 및 열전도 계수이며  $P$ 와  $T$ 는 각각 압력과 온도를 나타낸다. 또  $\mathbf{v}^r$ 와  $\mathbf{g}^r$ 는 각각 속도벡터와 중력가속도를 나타내며  $C_p, R, H$ 는 정압비열, 기체 상수 및 엔탈피를 나타낸다.  $\xi_k$ 와  $\xi_{-k}$ 는 각각 순방향과 역방향 기상 반응을 나타낸다. 필름 성장해석을 위해서는 각 화학종의 질량분율을 해석하여야 하므로 다음 식 (4)와 같은 화학종 보존 방정식<sup>(9)</sup>이 필요하다.

$$\frac{\partial(\rho \omega_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}^r \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i^r + m_i \sum_{k=1}^K v_{ik} (\xi_k - \xi_{-k}) \quad (4)$$

여기서  $\mathbf{j}_i^r$ 는 확산 플럭스로서 다음과 같이 Stefan-Maxwell 확산과 열확산(thermal diffusion)으로 나누어 쓸 수 있다.

$$\mathbf{j}_i^r = \mathbf{j}_i^C + \mathbf{j}_i^T \quad (5)$$

$$\mathbf{j}_i^C = -\rho D_i \nabla \omega_i - \rho \omega_i D_i \nabla(\ln m) + m \omega_i D_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^K \frac{\mathbf{j}_j^C}{m_j D_{ij}} \quad (6)$$

$$\mathbf{j}_i^T = -D_i^T \nabla(\ln T) \quad (7)$$

여기서  $D_i$ 는  $i$ 종에 대한 유효확산계수이며 이에 대한 자세한 사항은 참고문헌<sup>(9)</sup>에 나타나 있다.

Table. 1 Reaction chemistry and reaction rate constants.

<i>Gas-Phase Reactions</i>			<i>A(s<sup>-1</sup>)</i>	<i>Ea(kJmol<sup>-1</sup>)</i>
TMIn + H <sub>2</sub>	→	MMIn + 2CH <sub>4</sub>	1.86E15	186
TMGa + H <sub>2</sub>	→	MMGa + 2CH <sub>4</sub>	2.1E14	196
TBAs	→	AsH + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	5.32E15	203
TBP	→	PH + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	4.42E14	219
<i>Surface Reactions</i>			<i>A(ms<sup>-1</sup>)</i>	<i>Ea(kJmol<sup>-1</sup>)</i>
MMIn + PH	→	InP<s> + CH <sub>4</sub>	5E5	80
MMGa + AsH	→	GaAs<s> + CH <sub>4</sub>	1.23E9	130

Table. 2 Lennard-Jones parameters used in the computation,  $\epsilon/k$  is the potential well depths and  $\sigma$  is the collision diameters, respectively, where k is the Boltzmann constant.

<i>Species</i>	TMGa	MMGa	TMIn	MMIn	TBAs	AsH	TBP	PH	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
$\epsilon/k(K)$	378	972	454	1049	397	200	376	190	357	141	38
$\sigma( \text{Å} )$	5.52	4.92	5.62	5.02	5.98	4.22	5.93	4.07	5.18	3.75	2.92

반응기로 유입되는 기체의 질량분율과 속도는 원료의 몰분율이 원료의 분압과 비례한다는 가정과 유량으로부터 결정할 수 있다. 화학 반응 해석을 위해서는 열전달 해석 결과를 내부반응기의 벽에 경계조건으로 적용하였다. 화학반응모델은 원료기체가 균일분해과정을 통해 중간체로 분해된 후 이 중간체가 표면반응을 통해 기판 위에 필름으로 부착된다고 간주하는 비교적 간단한 모델을 사용하였다. TMIn과 TBP, TMGa과 TBAs의 분해과정에 대한 기상반응과 표면반응 및 이 때의 반응 데이터를 Table. 1에 나타내었다. 이 값은 Sugiyama 등<sup>(11)</sup>이 모형 반응기(cracking reactor)와 FT-IR 분광법을 이용하여 측정된 값으로 Feron 등<sup>(4)</sup>과 Im 등<sup>(10)</sup>이 삼원 및 사원계의 필름성장해석과 InP 및 GaAs의 필름 성장에 기여하는 변수의 효과와 유동방향에 따른 서셉터에서의 성장률 특성에 관한 수치해석 연구에서 사용한 값이다. 각 기체의 점성계수와 열전도계수 및 혼합기체의 확산계수에 대해서는 kinetic theory<sup>(9)</sup>를 적용하였다. 이 때 필요한 각종 변수는 Im 등<sup>(10)</sup>의 연구에서 사용한 값을 그대로 사용하였으며, Table. 2에 이를 나타내었다. 위에서 기술한 지배방정식과 화학반응 모델은 유한차적법에 바탕을 둔 전산유체역학 상용 수치해석 프로그램인 FLUENT<sup>(12)</sup>를 사용하여 해석하였다. 해석에 사용된 내부의 반응기는 약 24만개의 격자로 분할되었으며, 대류항의 계산은 2차 상류도식이 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 온도 해석 결과

반응기를 지지하는 쿼츠(quartz)로 된 외부 튜브는 외부로의 대류와 복사를 동시에 고려하였으며 이때 사용된 대류열전달계수<sup>(5)</sup>는  $7.5 \text{ W/m}^2\text{K}$ 이고 쿼츠(quartz)의 방사율은 0.8로 하였다. 반응기 내부 그래파이트 평판의 방사율은 0.9로 가정하였다. Fig. 2는 그래파이트의 방사율이 0.9인 경우의 결과값으로서 고온의 히터에 의해 내부 반응기를 통과하는 기체의 온도가 상승하는 것을 볼 수 있다. Fig. 3은 동일한 방사율에 대해 웨이퍼 틸새가 있는 경우와 그렇지 않은 경우의 반응기 대칭면에서 길이 방향(x)을 따른 온도 분포를 나타낸다. 반응기 아랫면의 틸새의 영향에 의해 틸새 위치에서 그래파이트 평판 상부의 온도가 20K정도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 온도 하락의 영향이 필름 성장률에 미치는 영향을 파악하기 위하여 열전달 해석에서 얻은 온도 분포를 이용하여 InP와 GaAs의 필름 성장률을 해석하였다.

#### 3.2 성장률 해석 결과

Fig. 4와 Fig. 5는 GaAs와 InP 필름성장률 해석 결과를 실험결과와 비교하여 나타낸 것으로서, 기호는 실험 결과이며 점선과 실선은 웨이퍼 틸새를 고려하지 않은 경우와 틸새를 고려한 경우의 수치해석 결과를 나타낸다.

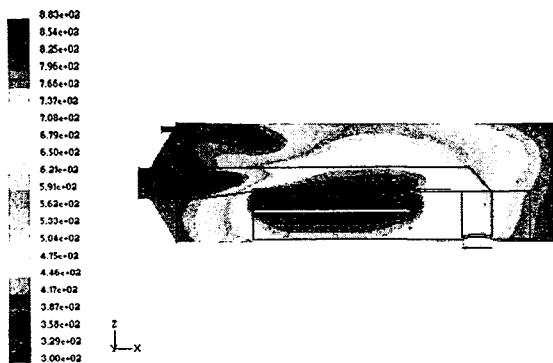


Fig. 2 The temperature distribution of Symmetric Plane [K]

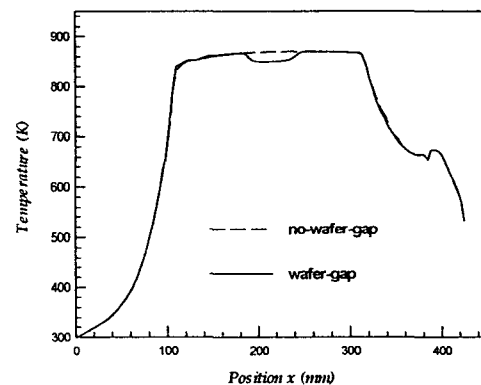


Fig. 3 The temperature profile on the surface of the graphite plate, on which substrate were placed

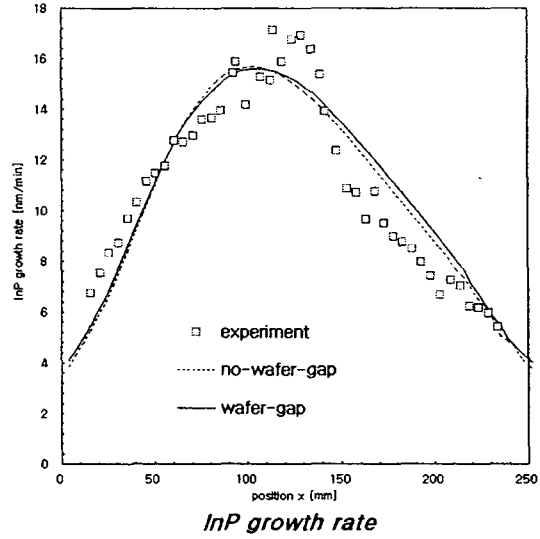
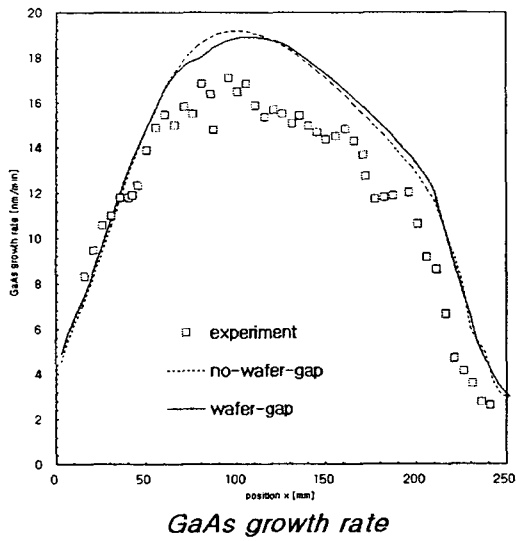


Fig. 4 Experimental data and simulated film growth rate profiles for the GaAs

Fig. 5 Experimental data and simulated film growth rate profiles for the InP

수치해석 결과는 전체적으로는 웨이퍼 틸새를 모델링에 적용한 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 두 결과 모두 실험결과와 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러나 국소적으로 보면 InP의 경우에는 웨이퍼 틸새를 해석에 추가한 것과 추가하지 않은 것 사이에 큰 차이가 없는 반면, GaAs의 경우는 증착이 이루어지는 그래파이트 평판 상부에서 20K의 온도차가 필름 성장률에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 차이는 InP와 GaAs의 필름 성장 기구의 차이에 기인한 것으로 InP 필름 성장 기구는 넓은 온도 범위에 걸친 확산속영역(diffusion-limited)으로 온도 변화에 큰 영향을 받지 않는데 비해, GaAs의 경우에는 확산속영역에서 표면 반응영역 또는 다른 값의 반응물 상수를 갖는 확산속영역으로 변화하는 온도가 공정 온도 부근에서 나타나기 때문<sup>(10)</sup>으로 해석된다. 즉 GaAs의 경우에는 비교적 작은 온도의 변화도 필름 성장률에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 MOCVD 공정에서의 반응기의 온도 분포가 GaAs와 InP 필름성장률에 미치는 영향에 대해 수치해석법을 이용해 평가하였다. 온도 해석에 서셉터와 그래파이트 평판 사이의 웨이퍼 틸새를 포함시켰을 경우 틸새 위치에서 그래파이트 평판 상부의 온도가 20K정도 감소하는 것을 볼 수 있었다. 웨이퍼 틸새를 온도 해석에 적용한 경우와 그렇지 않은 경우에 대한 온도 해석결과를 이용하여 필름 성장률을 해석하였으며 그 결과 GaAs의 경우 증착이 이루어지는 그래파이트 평판에서 20K의 온도차가 필름 성장률에 영향이 있음을 확인할 수 있다. 이러한 온도 해석과 필름 성장률 해석 결과 필름성장률 해석을 위해서는 정확한 온도 해석이 매우 중요함을 확인하였다.

참고문헌

- [1] M. Tirtowidjojo, R. Pollard, *J. of Crystal Growth*, Vol. 93, pp. 108-114, 1988
- [2] T.J. Mountziaris, K.F. Jenson, " Gas-phase and surface reaction mechanisms in MOCVD of GaAs with trimethylgallium and arsine" , *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2426-2438, 1991
- [3] M. Dauelberg, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, T. Bergunde, G. Strauch, M. Weyers, " Modeling and experimental verification of transport and deposition behavior during MOVPE of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P in the planetary reactor" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 208, pp. 85-92, 2000
- [4] O. Feron, M. Sugiyama, W. Aswamethapant, N. Futakuchi, Y. Feurprier, Y. Nakano, Y. Shimogaki, " MOCVD of InGaAsP, InGaAs and InGaP over InP and GaAs substrates: distribution of composition and growth rate in a horizontal reactor" , *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 159-160, pp. 318-327, 2000
- [5] R. Mucciato, N. Lovergine, " Detailed thermal boundary condition in the 3D fluid-dynamics modeling of horizontal MOVPE reactors" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 221, pp. 758-764, 2000
- [6] T. Bergunde, M. Dauelsberg, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, V.S. Yuferev, D. Schmitz, G. Strauch, H. Jørgensen, " Process optimization of MOVPE growth by numerical modeling of transport phenomena including thermal radiation" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 180, pp. 660-669, 1997
- [7] F. Durst, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, M. Schfer, M.G. Vasil'ev, V.S. Yuferev, " Advanced mathematical models for simulation of radiative heat transfer in CVD reactions" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 172, pp. 389-395, 1997
- [8] L. Kadinski, Yu.N. Makarov, M. Schfer, M.G. Vasil'ev, V.S. Yuferev, " Development of advanced mathematical models for numerical calculations of radiative heat transfer in metalorganic chemical vapor deposition reactions" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 146, pp. 209-213, 1995
- [9] C.R. Kleijn, Chap. 4 in *Computational modeling in semiconductor processing*, M. Meyyappan ed. Artech House, Boston., 1994
- [10] Ik-Tae Im, Ho Jin Oh, Masakazu Sugiyama, Yoshiyaki Nakano, Yukihiro Shimogaki, " Fundamental kinetics determining growth rate profiles of InP and GaAs in MOCVD with horizontal reactor" , *J. of Crystal Growth*, Vol. 261, pp. 214-224, 2004
- [11] M. Sugiyama, K. Kusunoki, Y. Shimogaki, S. Sudo, Y. Nakano, H. Nagamoto, K. Sugawara, K. Tada, H. Komiyama, " Kinetic studies on thermal decomposition of MOVPE sources using Fourier transform infrared spectroscopy" , *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 117/118, pp. 746-752, 1997
- [12] FLUENT is a product of Fluent Inc., 10, Cavendish Court, Lebanon, NH, USA.