III-V 족 MOCVD 공정의 열전달 및 필름 성장에 대한 연구

임익태† · **Yukihiro Shimogaki***

A Study on the Heat Transfer and Film Growth During the III-V MOCVD Processes

Ik-Tae Im, and Yukihiro Shimogaki

Key Words : MOCVD(유기화학기상증착), Computational Fluid Dynamics(전산유체역학), Semiconductor III-V Materials(III-V 족 반도체 재료)

Abstract

Film growth rate of InP and GaAs using TMI, TMG, TBA and TBP is numerically predicted and compared to the experimental results. Obtained results show that the film growth rate is very sensitive to the thermal condition in the reactor. To obtain exact thermal boundary conditions at the reactor walls, we analyzed the gas flow and heat transfer in the reactor including outer tube as well as the inner reactor parts using a full three-dimensional model. The results indicate that the exact thermal boundary conditions are important to get precise film growth rate prediction.

기호설명

ε / k	포텐셜 우물의 깊이 [K]
σ	충돌지름 [Å]
A	지수 앞 인자 [1/s 또는 m/s]
Ea	반응 에너지 [kJ/mol]

1. 서 론

MOCVD 공정은 여러 가지 반도체 재료에 대해 박막을 이용한 다층구조를 만들기 위해 많이 사용되는 기술이다. MOCVD 공정에 의해 제조된 InP 나 GaAs 와 같은 III-V 족 재료의 필름은 레이저 다이오드나 광 모듈레이터와 같은 광전소자에 매우 중요하게 이용되고 있다. 이러한 소자에서는 필름의 두께나 조성에 있어서 매우 작은 불균일도도 제품의 품질에 큰 영향을 미치므로 공정에 대한 정확한 제어가 중요하다. 전산유체역학에 기본을 둔 수치해석법은 그 동안 반응기의 설계나 최적의 운전조건을 찾는데 성공적으로 사용되어 왔다. 반응기에 대한 초기의 수치해석적 연구는 유동특성에 대한 연구가 주된 것이었으며 이어서 열 및 물질전달과 상세한 화학반응에 대한 연구로 확장되었다.[(1)] MOCVD 반응기 내부의 전달현상은 매우 복잡하여 필름 성장률을 정확히 예측하기 위해서는 가스의 유동, 열전달 및 기상반응과 표면반응을 동시에 고려하여야 한다. 그러므로 전산유체역학을 이용한 수치해석적 방법은 MOCVD 공정의 필름 성장률을 예측하는데 있어서 매우 유용한 방법이라 할 수 있다.

최근에 Feron 등[(2)]은 수평형 반응기에서 InP 와 GaAs 뿐만 아니라 InGaAs 와 InGaAsP 와 같은 삼원 및 사원계의 필름 성장에 대해서도 성공적으로 적용된 수치해석모델을 보고한 바 있다. 그러나 그들이 이 해석에서 사용한 반응기 벽의 온도 경계조건은 2 차원 열전달 해석을 통해 얻은 것으로 2 차원 모델은 반응기의 구조를 고려해 볼 때 지나치게 간략화 되었다고 판단된다. 또 실험과 일치하는 결과를 얻기 위하여 화학반응 데이터를 조정하였다.

본 연구에서는 기존의 Feron 등[(2)]의 해석모델에 다음과 같은 점을 보완하여 수평형 MOCVD 공정의 필름 성장에 대해 해석하였다. 먼저 기존에

† 익산대학 자동차과
E-mail : itim@iksan.ac.kr
TEL : (063)840-6651
* Dept. of Materials Eng., Univ. of Tokyo

비해 정확한 온도 경계조건을 적용하였다 또 기존의 반응상수의 조정 대신 실험적으로 결정된 화학반응 데이터를 사용하였다. 이를 위하여 필름 성장 기구에 대해 체계적 연구를 수행하여 열적 경계조건의 중요성을 파악한 후 정확한 온도 경계조건을 부여하기 위하여 전체 반응기에 대해 3차원 열전달 해석을 수행하였다. 이전 연구에서는 포함하지 않았던 열확산 현상에 대해서도 고려하였다.

2. 해석 모델

2.1 반응기 및 공정조건

해석에는 Fig. 1에 나타낸 상용 수평형 반응기(AIXTRON AIX200/4)가 사용되었다. 상부에 나타낸 사각형 모양은 반응이 일어나는 내부 라이너이며 하부는 쿼츠로 된 원통형의 배럴에 쌓인 전체 모양을 나타낸다. 필름 형성을 위해 설치한 그래파이트 기판을 제외하고는 내부 라이너도 쿼츠로 이루어져 있다. 반응기의 가스 유입구는 상하 두 부분으로 나누어져 있으며 TMG와 TMI와 같은 III족 원료는 상부 유입구로 TBA, TBP와 같은 V족 원료는 하부 유입구로 유입된다. 원료 기체를 희석하는 수송기체는 수소이며 수소는 또한 내부 라이너를 냉각시키기 위한 기체로도 사용된다. 내부 라이너와 외부 배럴 사이로 유입되는 냉매 수소의 체적 유량은 5000sccm이다. 내부 라이너로 유입되는 기체의 전체 유량은 13000sccm이며 작동 압력은 10kPa이다. 유입구의 원료의 분압은 TMI, TMG, TBP 및 TBA에 대해 각각 0.437, 0.573, 18, 18 Pa이며 서셉터의 온도는 610°C로 균일하다고 가정하였다.

Fig. 1 Grid systems for the inner liner(top) and a whole reactor including outer tube(bottom).

2.2 해석

모든 해석은 상용 전산열유체 소프트웨어인 FLUENT[3]를 이용하였다. 실제 계산에는 두 가지 서로 다른 격자 시스템이 사용되었다. 필름 성장 해석에는 내부 라이너만 사용되었으며 열전달 해석을 위해서는 내부 라이너와 외부 배럴을 포함한 전체 반응기를 사용하였다. 반응기 내부의 전달현상에 대한 지배방정식은 연속방정식, 운동량, 열, 에너지 및 화학종에 대한 보존 방정식이며 이에

Table 1 Lennard-Jones parameters used in the computation, ε/k is the potential well depths and σ is the collision diameters, respectively, where k is the Boltzmann constant.

Species	ε/k (K)	σ (Å)
TMG	378	5.52
MMG	972	4.92
TMI	454	5.62
MMI	1049	5.02
TBA	397	5.98
AsH	200	4.22
TBP	376	5.93
PH	190	4.07
C_4H_8	357	5.18
CH_4	141	3.75
H_2	38	2.92

Table 2 Reaction chemistry and reaction rate constants.

Gas-phase reactions			
TMI + H_2	→	MMI + 2CH_4	I
TMG + H_2	→	MMG + 2CH_4	II
TBA	→	AsH + C_4H_8 + H_2	III
TBP	→	PH + C_4H_8 + H_2	IV
Surface reactions			
MMI + PH	→	InP<s> + CH_4	V
MMG + AsH	→	GaAs<s> + CH_4	VI

Reactions	A (1/s)	Ea (kJ/mol)
I	1.86E15	186
II	1.2E15	196
III	5.32E15	203
IV	4.42E14	219
	A (m/s)	Ea (kJ/mol)
V	5E5	80
VI	1.23E9	130

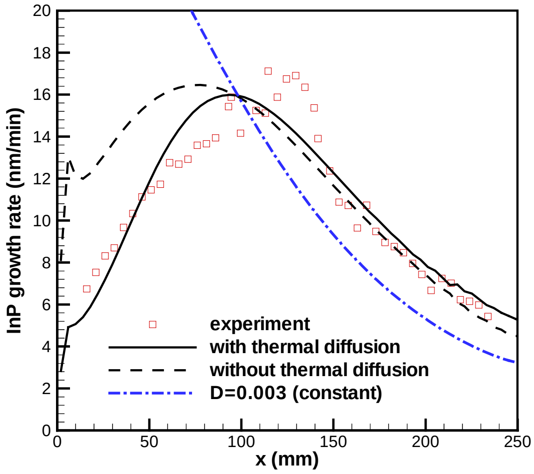

Fig. 2 Predicted growth rate curves with measured values for the InP film.

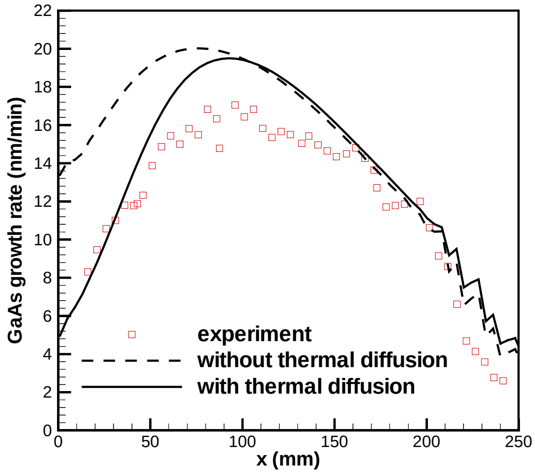

Fig. 3 Predicted growth rate curves with measured values for the GaAs film.

대한 자세한 내용은 참고문헌[1]에 자세히 설명되어 있다. 화학종의 보존방정식에는 그 영향을 분석하기 위하여 열확산 항이 포함되었다.

혼합기체의 밀도는 이상기체법칙을 따른다고 가정하였으며 각 기체의 열전도계수와 확산계수는 kinetic theory[4]를 적용하였다. Kinetic 이론에 적용한 Lennard-Jones 패러미터는 Table 1 에 나타내었으며 이는 대부분 CHEMKIN 열역학 데이터베이스에 기본을 두고 있다.

해석에 사용한 화학반응식은 기본적으로 Feron 등[2]의 연구와 동일하다. TMG 와 TMI 는 수소 중에서 분해되어 MMGa 와 MMIn 으로 분해된다고 하였으며 이들이 최종적으로 필름형성에 기여한다고 가정하였다. TBAs 및 TBP 와 같은 V 족 원료의 중간체로는 AsH 과 PH 가 사용되었다. 해석에 사용된 화학반응식과 반응상수를 Table 2 에 정리하여 나타내었다. 반응상수는 Sugiyama 등[5]의 실험결과와 Oh 등[6]의 실험결과를 이용하였으며 Table 2 의 반응 II 에 대한 A 값은 V 족 원료와의 혼합효과[5]를 고려하기 위하여 측정값보다 5 배 큰 값을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 필름 성장 기구

Fig. 2 와 3 은 기존의 2 차원 열전달 모델을 이용하여 해석한 온도경계조건을 사용하여 계산한 InP 와 GaAs 의 필름 성장률 곡선이다. x=0 은 그래파이트 기판의 왼쪽 끝 단을 나타내며 z 는 무차원화 된 반응기 높이방향의 좌표를 나타낸다. 기호는 실험적으로 측정된 필름 성장률을 나타내며 점선과 실선은 각각 열확산을 포함하지 않은 경우와 포함한 경우의 해석결과를 나타낸다. 열확산 효과를 포함하지 않은 경우에는 InP 와 GaAs 에서 모두 상류부분에서 해석결과가 실험결과에 비해 성장률을 과대 예측하고 있다. 따라서 열확산 현상은 해석에 반드시 포함되어야 함을 알 수 있다. 필름 성장 기구에 대한 자세한 연구를 통하여 하류 영역의 필름 성장은 확산율속에 의해 제어됨(diffusion-limited)을 발표한 바[7] 있다. 또 확산계수를 0.003 의 상수로 한 해석결과는 상류영역에서의 필름 성장 특성을 올바로 표현하지 못한다는 것을 Fig. 2 에서 확인할 수 있다. 확산계수는 온도분포에 큰 영향을 받을 것으로 예상되기 때문에 반응기에 대한 정확한 온도분포는 필름 성장 해석에 있어서 매우 중요한 요소라고 말할 수 있다.

온도분포와 열확산의 영향 사이의 상관관계를 파악하기 위하여 Fig. 4 에 나타낸 것과 같이 x 방향으로 0.12, 0.23 그리고 0.36m 인 지점에서 내부라이너의 높이 방향 즉 z 방향으로의 온도변화를 조사해 보았다. 상류영역에 해당하는 x=0.12m 에서 온도변화가 중류와 하류영역에 해당하는 다른 두 곡선에 비해 변화가 큰 것을 알 수 있다. 이것이 Fig. 2 와 3 에서 나타난 상류영역에서 열확산 효과가 지배적인 원인으로 판단된다. 본 연구의 경우 열확산 현상은 온도구배가 큰 상류영역에서 필름 성장률을 억제하는 것으로 나타났으며 이는 주로 MMIn 이나 PH 기체 농도에 의한 것으로 나타났다.

필름 성장 기구에 대한 해석을 통해 기체원료의 확산이 필름 성장률을 결정하는데 있어서 중요함을 알 수 있었으며 이러한 확산현상은 온도분포에

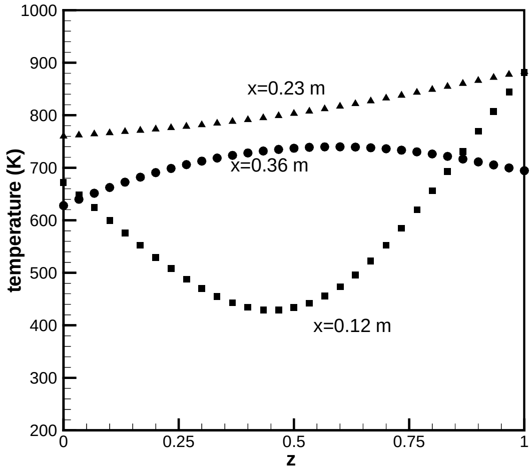

Fig. 4 Temperature profiles at upstream, middle and downstream part along the height direction of the reactor.

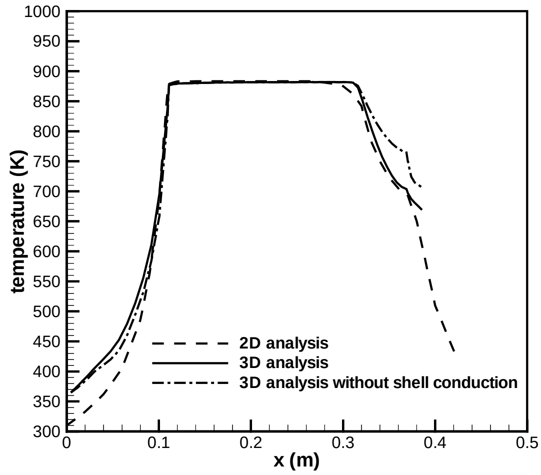

Fig. 5 Temperature profiles of the reactor inner liner bottom wall, conduction means axial conduction within the reactor quartz walls.

큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 따라서 반응기에 대한 정확한 온도분포를 구하는 것이 성공적인 필름 성장률 해석을 위한 필요 조건이라 할 수 있다. 다음 절에서는 반응기에 대한 정확한 온도분포를 구하기 위한 복사열전달을 포함한 3 차원 온도해석 모델에 대하여 기술한다.

3.2 열전달 해석

3.2.1 3 차원 해석 모델

내부 라이너에 대한 정확한 온도분포를 구하기 위하여 Fig. 1 의 하부에 나타낸 것과 같이 외부 배럴을 포함한 전체 반응기에 대해 열전달 해석을 수행하였다. 반응기 스케일에서 필름 성장률을 측정하기 위하여 설치된 두께 3mm 의 그래파이트 보드[2]는 해석영역에 포함되었으나 웨이퍼를 올려 두기 위한 서셉터와 보드 사이의 작은 틈새는 해석에서 고려하지 않았다. 길이방향으로의 큰 온도 변화를 고려하여 쿼츠 벽 내부로의 전도 열전달을 해석에 포함시켰다. 필름 성장을 위한 원료기체의 분압은 매우 낮으므로 온도해석에서는 작동기체는 수소기체로 가정하였으며 이의 물성치는 이상기체 상태방정식과 온도에 대한 5 차 함수[1]를 이용하여 계산하였다.

반응기 내부의 유동은 층류유동으로 가정하였으며 히터의 온도는 실험에서 설정된 610°C 로 하였다. 수소기체를 열원인 적외선에 대해서 투과성 매질로 간주하여 복사 에너지 방정식의 풀이에는 DTRM 을 사용하였으며 쿼츠의 표면과 그래파이트에 대한 방사율은 각각 0.8 과 0.65 로 하였다. 필름 성장이 이루어지는 그래파이트 표면에 대해 적용한 상대적으로 낮은 방사율은 형성된 필름이 표면의 방사율을 떨어뜨린다는 Durst 등[8]의 연구결과에 따른 것이다. 반응기 외부 배럴에서 공기중으로의 대류 열전달계수 값은 유사한 반응기에 대한 Mucciato 와 Lovergine[9]의 연구결과에 따라 7.5 W/m-K 를 사용하였다. 반응기는 길이 방향으로 대칭형이므로 절반의 영역만 해석대상으로 하였으며 계산에 사용된 총 제어체적의 수는 81562 개이다.

3.2.2 해석결과 및 토의

Fig. 5 와 6 에 기존의 2 차원 해석 결과와 함께 3 차원 해석 결과를 나타내었다. Fig. 5 는 내부 라이너 아래면의 온도를 길이방향으로 나타낸 것으로 3D 로 나타낸 3 차원 해석 결과는 반응기 벽의 길이방향의 전도 열전달을 포함한 해석결과와 포함하지 않은 결과를 함께 나타내었다. 반응기 유입구 근처에서 3 차원 해석결과는 2 차원 해석결과에 비해 온도가 높게 나타났다. 이것은 주로 대류 열전달에 의한 것으로 생각되는데 그 이유는 그림에서 알 수 있듯이 반응기 벽을 따른 열전도는 반응기의 기체 출구부분을 제외하고는 그 영향이 크지 않으며 반응기 내부의 유동을 자세히 검토한 결과 유입구 영역에서 내부 라이너와 외부 배럴 사이에 순환영역이 존재함을 확인하였기 때문이다.

2 차원 해석에서는 반응기의 대칭 단면을 해석영역으로 선택하였기 때문에 내부 반응기의 측면 벽에 대한 온도는 구할 수가 없다. 따라서 기존 연구[2]에서는 내부 라이너의 측면에 대한 온도경계조건으로 윗면과 동일한 값을 부여하였다. 그러나 Fig. 6 에 나타낸 바와 같이 3 차원 해석 결과 x=0.24m 정도까지는 측면의 온도가 윗면의 온도

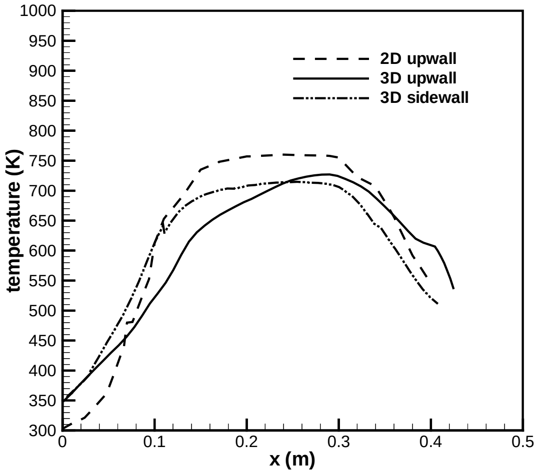

Fig. 6 Temperature profiles of the reactor inner liner up-wall and sidewall, axial conduction is included in 3-dimensional calculations.

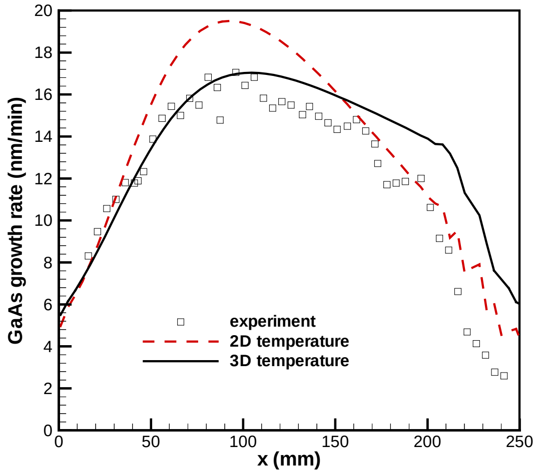

Fig. 8 Comparisons of the GaAs growth rate curves using two-dimensional and three-dimensional heat transfer analyses with experiments.

보다 매우 낮게 나타났다. 윗면의 온도도 2 차원 해석 결과에 비해 전체적으로 낮게 나타났다. 이것은 2 차원 해석에서는 고려될 수 없는 측면을 따른 수소기체의 유동에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 7 과 8 은 3 차원 온도해석 결과를 경계조건으로 이용하여 구한 InP 와 GaAs 의 필름 성장률을 나타낸다. 3 차원 해석 결과를 이용한 필름 성장률 곡선은 2 차원 온도 해석 결과를 이용한 성장률 곡선에 비해 상류부분에서 기울기가 실험결과와 잘 일치한다. 또 GaAs 의 경우 x=200mm 부분에서 나타나는 불연속적인 필름 성장률 특성을 잘 나타내고 있다. 그러나 3 차원 온도해석 결과를 이용한 결과는 하류부분에서 실험결과보다 큰 값

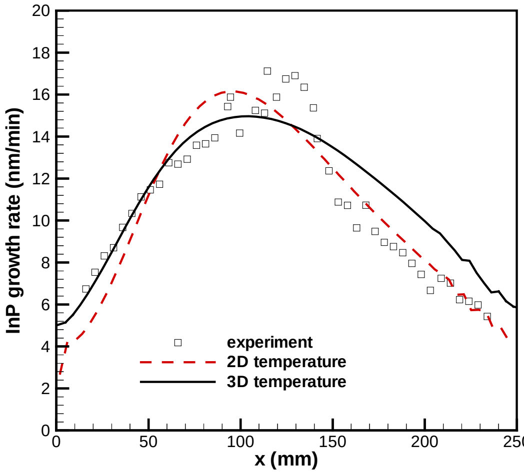

Fig. 7 Comparisons of the InP growth rate curves using two-dimensional and three-dimensional heat transfer analyses with experiments.

을 예측하고 있다. 이 원인 중 한가지는 히터부분의 서셉터 온도를 균일하다고 가정한 것 때문으로 보여지며 따라서 좀 더 정확한 온도해석의 필요성이 여전히 남아 있다고 판단된다.

4. 결 론

수평형 MOCVD 반응기내의 InP 와 GaAs 필름성장기구에 대해 조사한 결과 열확산 현상은 상류부분에서 필름 성장률을 억제하여 열확산을 고려하지 않은 결과보다 성장률이 매우 낮게 나타났으며 물질확산계수가 필름 성장에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 물질확산에 상관관계가 큰 온도분포 해석의 중요성을 확인하였다.

필름 성장에 미치는 온도분포의 효과를 파악하기 위하여 반응기에 대해 2 차원 및 3 차원 온도해석을 수행하였다. 3 차원 해석에서는 복사 열전달과 함께 반응기 벽 내부의 길이 방향의 열전도가 포함되었으며 벽 내부의 열전도는 출구부분을 제외하고는 큰 영향은 없었다. 반응기 윗면의 온도분포의 형태는 2 차원과 3 차원 해석결과가 유사하나 3 차원 해석결과가 더 낮게 나타났다. 반응기 아래면의 온도분포에서는 2 차원 및 3 차원 해석의 차이는 주로 유입구 근처에서 나타났으며 3 차원 해석결과가 더 높게 나타났다. 온도해석 결과를 이용한 InP 및 GaAs 필름성장 해석 결과는 특별한 변수의 조정 없이도 측정 결과의 특성을 잘 나타내었다.

참고문헌

(1) Kleijn, C. R. 1995, *Chemical Vapour Deposition Processes in Computational Modeling in Semiconductor Processing*, Ed. by M. Meyyappan, Artech House, Boston, pp. 110-128.

(2) Feron, O., Sugiyama, M., Asawamethapant, W., Futakuchi, N., Feurprier, Y., Nakano, Y., and Shimogaki, Y., 2000, "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.

(3) FLUENT is a product of Fluent Inc., 10 Cavendish Court, Centerra Park Lebanon, NH 03766, USA.

(4) Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P., 2001, *The Properties of Gases and Liquids*, 5e, McGraw-Hill, Boston, p. 9.2.

(5) Sugiyama, M., Kusunoki, K., Shimogaki, Y., Sudo, S., Nakano, Y., Nagamoto, H., Sugawara, K., Tada, K., and Komiyama, H., 1997, "Kinetic studies on thermal decomposition of MOVPE sources using fourier transform infrared spectroscopy", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 117/118, pp. 746-752.

(6) Oh, H. J., Sugiyama, M., Nakano, Y. and Shimogaki, Y., 2003, "Surface reaction kinetics in metalorganic vapor phase epitaxy of GaAs through analyses of growth rate profile in wide-gap selective-area growth", *Jap. J. Appl. Phycs.*, Vol. 42 No. 10, pp. 6284-6291.

(7) Im, I.-T., Oh, H., Sugiyama, M., Nakano, Y. and Shimogaki, Y., 2004, "Fundamental kinetics determining growth rate profiles of InP and GaAs in MOCVD with horizontal reactor", *J. Crystal Growth*, Vol. 261, No. 2-3, pp. 419-426.

(8) Durst, F., Kadinski, L., Makarov, Y. N., Schäfr, M., Vasil'ev, M. G. and Yuferev, V. S., 1997, "Advanced mathematical models for simulation of radiative heat transfer in CVD reactors, *J. Crystal Growth*, Vol. 172, pp. 389-395.

(9) Mucciato, R., Lovergine, N., 2000, "Detailed thermal boundary conditions in the 3D fluid dynamic modelling of horizontal MOVPE reactors", *J. of Crystal Growth*, Vol. 221, pp. 758-764.