

MOCVD에 의한 InGaAs, InGaP 및 InGaAsP 필름의 성장 및 조성변화에 대한 수치해석 연구

임익태[†] · 김동석* · 김우승**

[†]익산대학 자동차과, *한양대학교 대학원 기계공학과, ** 한양대학교 기계공학과

A Numerical Study on the Growth and Composition of InGaAs, InGaP and InGaAsP Films Grown by MOCVD

Ik Tae Im[†], Dong Suk Kim*, and Woo Seung Kim**

[†]Dept. of Automotive Eng., Iksan National College,

*Dept. of Mechanical Eng., Graduate School, Hanyang Univ.,

**Dept. of Mechanical Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

Metalorganic chemical vapor deposition, also known as metalorganic vapor phase epitaxy has become one of the main techniques for growing thin, high purity films for compound semiconductors such as GaAs, InP, and InGaAsP. In this study, the distribution of growth rate and composition of InGaAsP, InGaP, and InGaAs films are studied using computational method. The influences of process parameters such as pressure, temperature and precursors' partial pressure on the growth rate and composition distributions are analyzed. The film growth rate is increased in the upstream part according to the increase of temperature but not in the downstream part. The Ga composition in InGaAsP film shows an asymptotic behavior for temperature variation but As composition varies significantly within the temperature range considered in the present study. The overall film growth rates of InGaP, InGaAs and InGaAsP are decreased with increasing the Ga/In ratios of the source gases. Pressure variation does not seem to be a significant parameter to the film growth. Film growth characteristics of tertiary films such as InGaP and InGaAs show similar trends to the quaternary film, InGaAsP.

Key Words : MOCVD, Numerical Analysis, InGaAsP, InGaAs, InGaP

1. 서 론

유기금속 화학기상증착(metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD) 공정은 레이저, 이종접합 전계효과 트랜지스터(heterojunction field-effect transistors, HFET), 발광 다이오드(luminescent diodes), 태양 전지(solar cells)등과 같은 다양한 화합물 반도체 소자의 재료가 되는 필름을 성장시키는데 많이 쓰이고 있다. 이러한 광전 소자에 사용되는 필름은 소자의 용도에 따라 나노 스케일(nano-scale)의 두께와 각 층의 물질의 조성이 정확히 제어 되어야 한다.

MOCVD 공정은 화학 반응기(chemical reactor) 내부로 원료 기체와 수송 기체가 섞인 반응 기체를 흘려 보낸다. 입구로 유입된 원료 물질은 기체 상태의 반응에 의해 분해되고 보통 내부 반응기의 가운데 위치한 웨이퍼 상으로 이동하여 표면 반응을 통해 필름으로 성장하게 된다.

대부분의 MOCVD공정은 1기압 이하의 압력과 550C에서 750C사이의 온도에서 진행된다. 공정온도가 저온일 경우, 반응기 내부의 온도가 낮아 기상 화학 반응이 활발히 일어나지 않으며 성장률은 표면온도에 의해 제한되는 특성이 나타난다. 반대로 750C이상의 고온인 경우 성장률의 감소는 원료 물질의 고갈에 의한 것이 일반적이며 3족 원소의 증발과 같은 열역학적 요

[†]E-mail : itim@iksan.ac.kr

인에 의해 서도 나타난다고 보고되어 있다[1].

MOCVD 공정은 원료 물질의 분해가 일어나면서 발생하는 표면 반응에 의해 필름이 성장하는 단순한 과정이지만, 반응기 내부에서 일어나는 화학 반응이나 물질전달 현상은 매우 복잡하여 이를 밝히는 것은 매우 어렵다. 공정 중에 발생하는 이러한 복잡성은 필름의 성장 메커니즘을 완전히 이해하는 것과 최적화된 작동 조건을 찾아내는데 어려움을 준다. Feron 등[2]은 InGaAs, InGaP 및 InGaAsP 필름의 성장률과 조성의 변화는 수치해석으로 결과를 예측할 수 있다는 것을 보였다. 그들의 수치해석 결과는 실험 값과 비교적 잘 일치하였으나 그들이 사용한 모델은 InP와 GaAs의 2원계 필름의 실험에 의한 성장률 값을 기초로 한 단순한 선형조합모델(linear combination model)로서 완전한 수치해석에 의한 결과는 아니라고 할 수 있다.

본 연구에서는 3원계 필름인 InGaAs, InGaP와 4원계 필름인 InGaAsP의 성장률과 조성을 완전히 수치해석을 이용하여 예측하였다. 필름 성장률 실험 결과를 이용하지 않고 수치해석만으로 필름 성장률과 조성변화를 얻기 위하여 해석과정에 기체유동, 열전달 그리고 화학반응을 동시에 고려하였다. 실험과 동일한 조건에서 얻어진 계산 결과를 실험값과 비교 하여 해석모델의 타당성을 검증한 후 공정에 영향을 주는 여러 가지 요인의 영향을 살펴보았다. 본 연구에서 살펴본 공정조건은 서셉터의 온도, 작동 압력 그리고 원료 물질 중 3족 원료의 비율이며 이를 변화시켜 얻어진 결과를 비교 검토하여 이들 공정인자가 필름의 성장률과 조성에 어떠한 영향을 주는지를 살펴봄으로써 반응기 설계에 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 해석 대상 및 방법

2.1. 반응기의 구조

본 연구에서 사용된 반응기의 3차원 형상을 Fig. 1에 나타내었다. 전체 반응기는 화학 반응이 일어나는 내부 반응기와 내부 반응기를 둘러싸는 원통형의 외부 튜브로 구성되어 있다. 내부 반응기의 아랫면에는 화학 반응에 필요한 열을 공급해 주는 서셉터(susceptor)가 있고, 서셉터 상부의 가운데에는 웨이퍼가 자리 잡고 있다. 필름성장률 측정 실험과 동일한 상황을 설정하기 위하여 서셉터와 접촉한 반응기 아래 벽 위에 3 mm 두께의 흑연 판(graphite board)이 놓여 있는 상태를 모델링 하였다. 이 흑연 판은 내부 반응기 전체 길이방향에 걸쳐 필름의 성장률과 조성이 어떻게 변하는지를 알아보기 위해 실험[3]에서 사용한 것이다. 반응기의 입

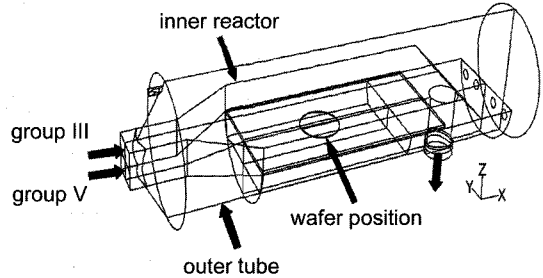


Fig. 1. Three-dimensional geometry of the MOCVD horizontal reactor used in this study.

구는 서셉터와 평행한 분리판에 의해 두 부분으로 나누어져 있다. 3족 원료 물질인 트리메틸갈륨(trimethylgallium, TMGa)과 트리메틸인듐(trimethylindium, TMIn)이 수소에 희석되어서 위쪽 입구를 통해 내부 반응기로 들어가며 유량은 7500 cm³/min이다. 5족 원료 물질인 터셔리부틸아신(tertiarybutylarsine, TBAs)과 터셔리부틸포스핀(tertiarybutylphosphine, TBP)이 수소에 희석되어 서셉터와 가까운 아래쪽 입구로 들어가며 유입량은 5500 cm³/min이다. 이 때 희석되는 원료기체의 분압을 Table 1에 나타내었다. 수소 기체는 수송 기체로도 사용되지만 내부 반응기와 외부 튜브 사이로 주입되어 냉각기체로도 쓰인다. 반응기의 냉각을 위해 사용되는 수소 기체의 유량은 5000 cm³/min이다. 반응기 내부에서 화학 반응을 거친 기체는 출구를 통해 유입 방향에 대해 직각 하부 방향으로 배출된다.

2.2. 수치 해석

필름성장률과 조성변화에 대한 계산은 실제 반응이 이루어지는 내부 반응기만을 대상으로 하여 해석을 수행하였다. 내부 반응기를 둘러싸고 있는 외부 튜브를 포함한 반응기 전체를 모델링 하여 계산을 수행 할 경우 격자의 수가 매우 많이 늘어나 계산 시간이 길어지는 문제점이 있다. 따라서 다음과 같이 두 단계를 거쳐서 내부 반응기만을 이용하여 계산 시간을 줄였다. 먼저 내부 반응기와 외부 튜브 전체를 해석 대상으로 하고 작동유체를 수소만으로 설정하여 열전달 해석을 수행하였다. 원료 물질의 양이 수소에 비해 매우 적으므로 작동 유체를 수소만으로 설정하는 것은 열전달 해석에서는 타당하다고 할 수 있다. 이와 같이 열전달 해석에서 구해진 내부 반응기의 벽면 온도를 내부 반응기만을 이용한 격자시스템에 경계조건으로 적용시킨 후 화학반응을 포함한 필름성장과 조성변화에 대한 해석을 수행하였다. 이 과정을 거치면 수치계산 시간이 크게 줄어 여러 가지 경우에 대한 수치 계산을 효율적

Table 1. Partial pressures of the source gases for the simulation of InGaAsP, InGaP and InGaAs films (unit: Pa).

	P_{TMGA}	P_{TMIn}	P_{TBAs}	P_{TBP}	Ga/In
Case1	0.125	0.375	2	28	1/3
Case2	0.25	0.25	2	28	1
Case3	0.375	0.125	2	28	3
Case4	0.125	0.375	0	56	1/3
Case5	0.25	0.25	0	56	1
Case6	0.375	0.125	0	56	3
Case7	0.125	0.375	4	0	1/3
Case8	0.25	0.25	4	0	1
Case9	0.375	0.125	4	0	3

으로 수행 할 수 있다.

입구에서 기체의 유입속도는 상온(300K), 작동 압력 및 유량을 사용하여 계산하였으며 입구의 각 원료의 질량 분율은 원료 물질의 분압, 입구의 위치에 따른 유량 및 전체 유량을 사용하여 계산하였다. Table 1의 Case1, 2, 3은 InGaAsP 필름 해석에 사용한 원료 물질의 분압이며 Case 4, 5, 6은 3원계인 InGaP필름, 7, 8, 9는 InGaAs필름 해석을 위한 원료 물질의 분압을 나타낸다. 출구 부분의 압력 조건은 고정 압력으로 설정하였다.

각 원료 물질과 혼합기체의 물질확산계수(mass diffusivity)와 열확산 계수(thermal diffusion coefficient)는 분자운동론(kinetic theory)을 사용하여 계산하였으며 혼합 기체의 비열과 열전도율은 혼합 법칙(mixing law)을 사용하여 계산하였다. 이에 필요한 Leonard-Jones parameter는 InP와 GaAs의 필름성장률을 해석한 Im 등의 논문^[3]에 제시된 값을 사용하였다.

반응기 내의 기체유동, 열전달 및 물질전달과 화학 반응을 해석하기 위한 지배방정식으로 연속방정식, 운동량방정식, 에너지방정식 및 화학종에 대한 보존방정식을 사용하였으며 혼합기체의 밀도는 이상기체 상태 방정식을 적용하였다. 필름성장과 조성변화의 예측을 위해 4개의 기상반응과 8개의 표면반응으로 반응모델을 고려하였으며 이에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [4]에 나타나 있다. 수치계산을 위해 내부 반응기를 약 8000개의 육면체 격자(hexahedral control volume)로 분할하였으며 대류항의 차분에는 1차상류도식(first order upwind scheme)을, 압력과 속도의 연결은 SIMPLE(Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations)[5] 알고리즘을 사용하였다. 지배방정식의 풀이에는 상용 열 유체 프로그램인 Fluent[6]를 사용하여 계산을 수행 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 수치 해석 모델의 타당성 검증

해석방법과 모델의 검증을 위해 두 가지 사항을 확인 하였다. 첫째 전체 반응기에서 얻어진 내부 반응기의 온도가 내부 반응기만 적용한 모델에 벽면 경계 조건으로 정확히 적용 되었는지를 알아 보았다. Fig. 2는 전체 해석대상에 대한 열전달 해석과 내부반응기에 경계조건을 부여한 후 얻어진 흑연 판 길이 방향 중심선에 대한 온도의 비교 그래프이다. 두 경우의 온도가 정확히 일치하는 것을 볼 수 있으며 이를 통해 전체 모델에서 얻어진 내부 반응기의 벽면 온도를 내부 반응기만을 모델링 한 것에 경계조건으로 적용했을 때 온도 경계조건이 잘 적용된 것을 확인할 수 있다.

둘째로 Feron 등[2]의 InGaAsP 필름성장 실험 결과

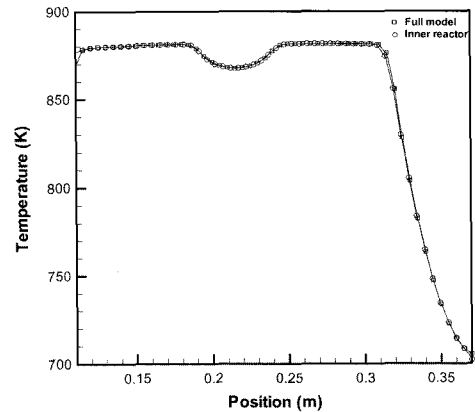


Fig. 2. Temperature distribution on the graphite plate at the center line of the bottom of the inner reactor.

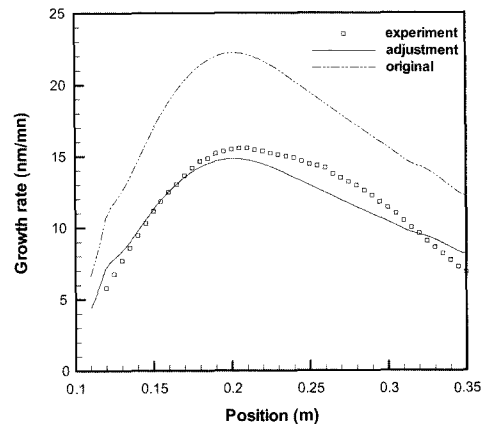


Fig. 3. Predicted film growth rate on the graphite board with experimental data.

와 수치해석에서 얻은 필름 성장률 결과를 비교해서 Fig. 3에 나타내었다. 수치 계산의 조건은 실험과 동일한 것으로 서셉터 온도는 883 K, 작동 압력은 10 kPa 이고 원료 물질의 비율은 Table 1의 Case 1에서 주어진 값과 같다. InGaAsP 필름의 성장률은 Sugiyama 등 [4]이 제시한 바와 같이 다음 식 (1)~(4)를 이용해서 구할 수 있다.

$$\frac{dh}{dt} = (R_{GaAs} + R_{InAs} + R_{GaP} + R_{InP}) N_A a^3 m / 4 [m s^{-1}] \quad (1)$$

$$a = 5.8688 - 0.4176x + 0.1896y + 0.0124xy [10^{-10} m] \quad (2)$$

$$x = R_{GaAs} / (R_{GaAs} + R_{InAs}) = R_{GaP} / (R_{GaP} + R_{InP}) \quad (3)$$

$$y = R_{GaAs} / (R_{GaAs} + R_{GaP}) = R_{InAs} / (R_{InAs} + R_{InP}) \quad (4)$$

여기서 R_i 는 이 성분 필름 즉 InP, GaAs, GaP 및 InAs의 성장률을 나타내며, N_A 는 아보가드로수 (Avogadro's number), m 은 조정인자(accommodation factor)이다. 식 (2)에서 a 는 필름을 구성하는 분자간의 거리를 나타내는 것으로 Ga과 As의 조성에 의해 영향을 받는다. 식 (3)의 x 는 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 로 필름의 조성을 나타낼 때 Ga의 조성비를 나타내는 것이고, 식 (4)의 y 는 As의 조성비를 나타낸다.

Fig. 3에서 'original' 나타낸 결과는 식 (1) 중 조정인자 m 의 값을 1로 하여 그 영향을 고려하지 않은 결과로서 실험결과와 비교해 보면 성장률이 크게 나타난다. 'adjustment' 나타낸 결과는 조정인자 $m = 2/3$ 을 포함해서 계산한 그래프로서 필름성장률이 $x < 0.2$ 인 상류에서는 증가한 후 하류에서는 감소하는 모양을 보인다. 실험결과는 $0.2 < x < 0.26$ 과 $x > 0.26$ 에서 필름성장률이 서로 다른 기울기를 보여주는데 비해 수치 계산 결과는 이 영역에서 실험값과 같이 위로 볼록한 모양을 예측하지 못함을 볼 수 있다. 이전의 연구[3]와 본 연구의 수치해석 결과를 자세히 관찰한 결과 하류에서 차이가 생기는 이유는 주로 GaAs의 성장률차이에 의해 발생하는 것으로 예측된다. InGaAsP 필름성장률 해석결과를 세밀히 조사해 본 결과 GaAs, GaP와 같이 Ga원자가 결합해서 만들어지는 물질보다 InP, InAs와 같은 In원자가 결합해서 생기는 물질의 성장률이 크게 나타났다. 특히 InP의 성장률은 GaAs, GaP, InAs에 비해 성장률이 상대적으로 크게 나타났으며 이것이 InGaAsP 필름의 성장률 그래프의 모양을 결정하게 되어 하류에서 위로 볼록한 실험결과를 예측하지 못하고 성장률 그래프가 단조 감소하는 가장 큰 이유로 보인다.

수치해석 결과와 실험값을 비교해보면 두 값 사이에 오차가 있지만 정성적으로 비교적 잘 일치하고 있음을

알 수 있다. 따라서 본 연구의 해석모델을 사용하여 InGaAsP, InGaAs 및 InGaP 등의 필름형성에 미치는 공정요소의 영향에 대해 해석을 시도하였다. 조정인자 $m = 2/3$ 는 본 연구의 전체 계산과정에 걸쳐 사용되었다. 이러한 조정인자의 필요는 해석에 사용한 여러 반응상수의 정확성문제 때문으로 생각되나 아직 그 원인이 정확히 파악되지 못하였다.

4.2. 필름 성장 해석

4원계 InGaAsP 필름의 성장률과 조성에 영향을 미치는 요인 중 서셉터의 온도, 3족 원료 물질의 비율, 작동 압력의 세가지를 변화 시키면서 수치 계산을 수행하였다. Fig. 4는 서셉터의 온도 변화에 따른 InGaAsP 필름의 성장률 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 온도가

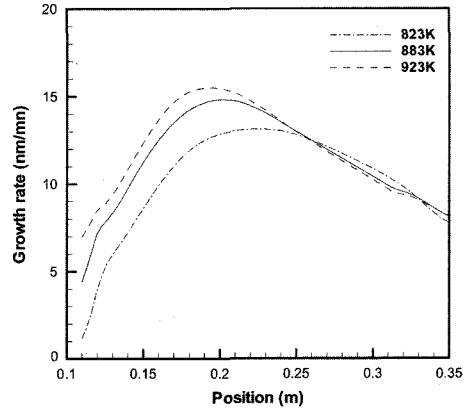


Fig. 4. InGaAsP film growth rates for three different susceptor temperatures: operating pressure of 10 kPa and Case1.

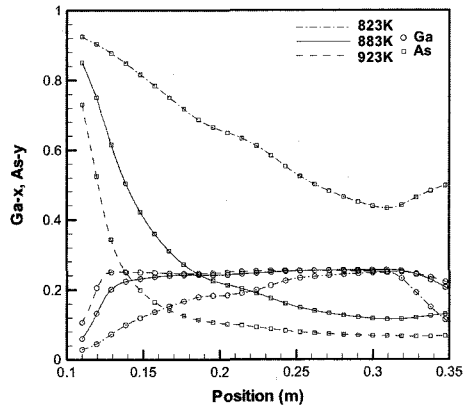


Fig. 5. Composition variations of InGaAsP films for three different susceptor temperatures: operating pressure of 10 kPa and Case1.

증가하면 반응기 내 원료 물질의 분해율이 증가한다. 그림을 살펴보면 분해율의 증가로 인해 $x < 0.2$ 인 상류에서는 성장률이 증가하지만 하류에서는 원료 물질이 부족해져서 작은 차이이지만 성장률이 오히려 낮아짐을 볼 수 있다. 서셉터의 온도 변화에 따른 조성 변화를 나타낸 Fig. 5를 살펴보면 온도가 높아짐에 따라 Ga의 조성은 3족 원료 물질의 비율($Ga/(Ga+In)$)인 0.25로 빠르게 접근하는 것을 볼 수 있다. As의 조성은 고온일수록 길이방향이 균일도가 좋아짐을 볼 수 있으며 온도 변화에 대한 변화폭이 매우 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Case 1, 2, 3에 대한 비교로서 3족 원료 물질의 비율을 변화 시키면서 얻은 성장률과 조성의 결과이다. 3족 원료 물질 중 In의 비율이 높아지

면 성장률은 약간 증가하게 되는데 3족 원료 물질 중 TMIIn의 분해율이 TMGa보다 높기 때문에 이러한 결과가 나타난다고 생각된다. 즉 원료기체 중 분해율이 높은 In의 양이 많아져서 전체기체의 반응률이 크게 되어 표면 반응을 일으키는 중간체의 양도 늘어나기 때문이다. Ga/In 비율에 따른 조성을 나타낸 Fig. 7을 살펴보면 TBAs와 TBP 유입량이 일정하기 때문에 As-y의 값은 완전히 일치하고, Ga-x 그래프가 0.25, 0.5, 0.75로 Ga/In의 비율에 따라 변화하는 것을 보여준다. 즉 필름의 성분이 원료기체의 성분비에 따라 큰 변화 없이 결정되는 것을 알 수 있다.

반응기 내부 압력 변화에 따른 필름의 성장률과 조성변화를 살펴보기 위하여 작동압력을 10 kPa에서

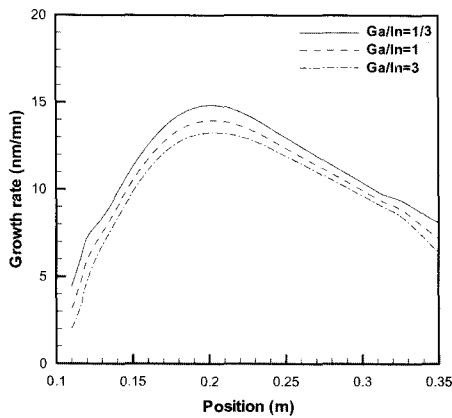


Fig. 6. Film growth rates of InGaAsP for the Case 1, 2 and 3 shown in table 1: susceptor temperature of 883K and operating pressure of 10 kPa.

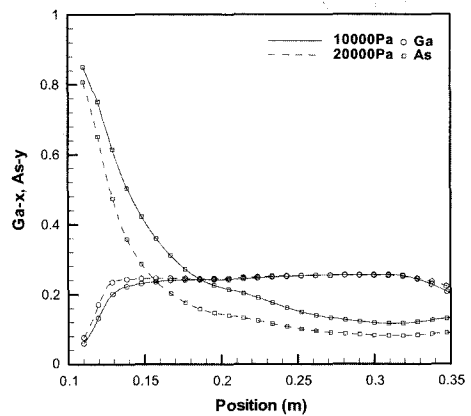


Fig. 8. Effects of operating pressure on composition variations of InGaAsP films: susceptor temperature of 883 K and Case 1.

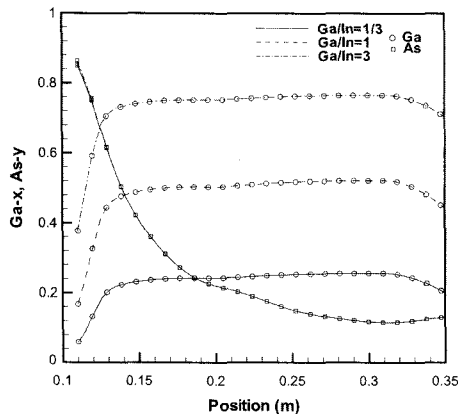


Fig. 7. Composition variations of InGaAsP films for the first three cases shown in Table 1: susceptor temperature of 883 K and operating pressure of 10 kPa.

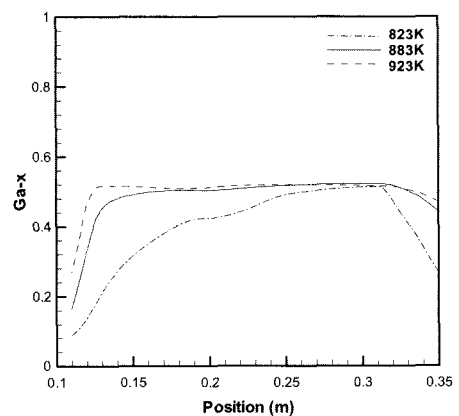


Fig. 9. Composition variations for three different susceptor temperatures: operating pressure of 10 kPa and Case 5.

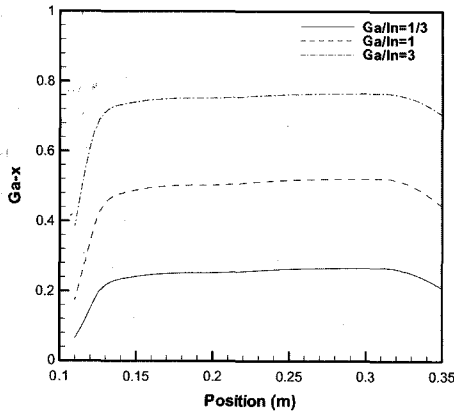


Fig. 10. Composition variations of the InGaAs films for cases 7, 8 and 9 shown in Table 1, susceptor temperature and operating pressure are 883 K and 10 kPa, respectively.

20 kPa로 증가 시킨 경우에 대해 해석을 수행하였다. 해석결과 반응기 내부 압력이 증가한 경우 $x < 0.2$ 인 상류에서 성장률이 약간 증가하였으나 큰 차이는 없었다. 반응기 내부 압력이 높아지면 반응기로 유입되는 기체의 속도가 낮아지게 되고 이에 따라 반응기에서 기체가 머무르는 시간이 증가된다. 이 경우 원료물질의 분해시간과 반응기내 잔류시간이 증가하게 되어 표면 반응을 일으킬 가능성이 높아지게 된다. 그 결과 상류에서 약간의 성장률 증가가 나타난 것으로 보인다. 그러나 Fig. 8에서 알 수 있듯이 필름 조성의 변화는 거의 차이가 없으며 특히 Ga의 양은 두 경우에 거의 일치하는 것으로 나타났다. As의 차이는 Ga 차이에 비해 약간 크게 나타났다.

Fig. 9와 Fig. 10은 삼원계 필름에 대한 해석결과와 예로서 각각 서셉터 온도변화에 따른 InGaP의 조성변화와 원료기체의 분압에 따른 InGaAs의 조성변화를 나타낸다. InGaAs 필름성장 해석에 사용한 원료기체의 분압은 Table 1의 Case 7, 8, 9에 해당한다. 여기에 나타난 결과 외에도 4원계 필름의 수치 계산 과정과 동일하게 서셉터 온도, 3족 원료 물질의 비율, 작동 압력 등을 변화 시켜 필름성장률 및 조성변화에 대한 결과를 조사하였다.

해석결과 4원계 필름과 비교해서 필름성장률 크기에서 약간의 차이가 있으나 전체적으로는 서셉터 온도, 원료 물질의 비율, 작동 압력이 필름성장률과 조성변화에 미치는 영향은 4원계 필름 해석결과와 유사함을 알 수 있었다.

5. 결 론

MOCVD 공정에서 서셉터의 온도, 원료 물질 비율 그리고 작동압력의 변화가 InGaP, InGaAs, InGaAsP 필름의 성장률과 조성에 미치는 영향에 대한 수치해석 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 서셉터 온도의 증가에 따라 유입구에 가까운 상류에서는 필름성장률이 증가하지만 하류에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 둘째 필름을 구성하는 물질 중 Ga과 As는 온도가 증가함에 따라 원료기체의 성분비에 근접하는 변화를 나타내지만 As는 Ga에 비해 온도에 대해 큰 폭의 변화를 보인다. 셋째 3족 원료 물질 중 In의 비율이 낮아지면 성장률은 감소하는 경향을 나타내며 작동압력에 따른 성장률과 조성의 변화는 크지 않았다.

본 연구의 결과 원료기체의 분압비는 필름의 조성뿐 아니라 필름의 성장률에도 영향이 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Stringfellow, G. B., *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1999.
2. Féron, O., Sugiyama, M., Asawamethapant, W., Futakuchi, N., Feurprier, Y., Nakano, Y. and Shimogaki, Y., "MOCVD of InGaAsP, InGaAs and InGaP over InP and GaAs substrates: distribution of composition and growth rate in a horizontal reactor", *Appl. Surf. Sci.* 159/160 2000, pp. 318-327.
3. Ik-Tae Im, Ho Jin Oh, Masakazu Sugiyama, Yoshiyaki Nakano, and Yukihiro Shimogaki, "Fundamental kinetics determining growth rate profiles of InP and GaAs in MOCVD with horizontal reactor", *J. Crystal Growth* 261 2004, pp.214-224.
4. Masakazu Sugiyama, Ik-Tae Im, Ho Jin Oh, Oliver Feron, Yukihiro Shimogaki, Yoshiyaki Nakano, "Experimental and numerical analysis on metalorganic chemical vapor deposition of $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ ", *Proceedings of 2003 Korea-Japan Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments*, Aug. 21-24, 2003, Gangneung Korea, pp.184-192
5. Patankar, S. V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing, New York, 1980.
6. FLUENT is a product of Fluent Inc., 10, Cavendish Court, Lebanon, NH, USA.