

수평형 MOCVD 반응기 내의 InP 필름성장 제어인자에 대한 영향 평가

임익태[†] · Masakazu Sugiyama^{*} · Yoshiyaki Nakano^{*} · Yukihiro Shimogaki^{**}

Onset on the Rate Limiting Factors of InP Film Deposition in Horizontal MOCVD Reactor

Ik-Tae Im, Masakazu Sugiyama, Yoshiyaki Nakano and Yukihiro Shimogaki

Key Words : Metalorganic Chemical Vapor Deposition(유기화학기상증착), Computational Fluid Dynamics(전산유체역학), Semiconducting III-V Materials(III-V 족 반도체 재료)

Abstract

The InP thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) are widely used to optoelectronic devices such as laser diodes, wave-guides and optical modulators. Effects of various parameters controlling film growth rate such as gas-phase reaction rate constant, surface reaction rate constant and mass diffusivity are numerically investigated. Results show that at the upstream region where film growth rate increases with the flow direction, diffusion including thermal diffusion plays an important role. At the downstream region where the growth rate decreases with flow direction, film deposition mechanism is revealed as a mass-transport limited. Mass transport characteristics are also studied using systematic analyses.

	기호설명	R_{-k}^g	k 번째 기상 반응의 역 반응률
		T	온도 (K)
		\vec{v}	속도 벡터
c_p	정압 비열 (J/kg-K)		
D	확산계수 (m^2/s)		
f	몰분율		
\vec{g}	중력가속도		
H	엔탈피		
j	확산 플럭스		
k	반응률 상수		
m	질량 (kg)		
p	압력 (Pa)		
R	일반기체상수 (=8.314 kJ/kmol-K)		
R_k^g	k 번째 기상 반응률		
			그리스 문자
		δ	농도 경계층 두께
		λ	열전도 계수 (W/m-K)
		ν_{ik}	i 종의 k 번째 기상반응에 대한 양론계수
		ρ	밀도 (kg/m^3)
		τ	응력 텐서
		ω	질량 분율
			상첨자
		T	열 확산
		C	농도 확산

[†] 익산대학 자동차과

E-mail : itim@iksan.ac.kr

TEL : (063)834-3857 FAX : (063)834-3857

^{*} Dept. of Electronic Eng., Univ. of Tokyo

^{**} Dept. of Materials Eng., Univ. of Tokyo

하첨자

i 화학종

ij i 화학종과 j 화학종 사이

1. 서 론

유기금속화학기상증착(MOCVD) 공정을 이용한 InP 계의 필름은 레이저 다이오드나 웨이브가이드, 광 모듈레이터와 같은 광전소자의 제조에 매우 중요하게 사용되고 있다. MOCVD 공정은 기체상태의 원료가 반응기 내부에서 대류 또는 확산에 의해 이동하여 중간체 등으로 분해되면서 필름을 형성하고자 하는 기관위로 이동하여 기관상에 부착되는 일련의 현상으로 구성되며 이 과정에서 다른 원료와의 결합반응이나 기관상의 표면반응 등의 복잡한 화학반응⁽¹⁾이 수반된다. 이와 같은 복잡한 물리 화학적 현상으로 인해 박막 성장에 대한 분명한 이해가 어려우며 최적의 필름 성장 조건을 찾기 위해서는 일반적으로 시행착오법을 사용하게 된다.

수치해석법은 이와 같은 시행착오법에 의한 최적 공정 조건을 찾기 위한 노력을 크게 단축시켰으며 MOCVD 공정의 물리 화학적 이해에 큰 도움이 되었다. 여러 연구자들의 수치해석결과⁽²⁻⁶⁾는 필름 성장률을 성공적으로 예측하였으며 필름 성장에 관여하는 주요한 물리 화학적 요인을 밝혀주고 있다. 그러나 이러한 성공적인 수치해석 결과에도 불구하고 필름 성장에 관여하는 요인에 대해서는 여전히 그 영향이 완벽히 밝혀지지 않고 있으며 또한 수치해석 모델링을 위해서도 여러 가지 실험적으로 결정된 변수가 요구되고 있다. 따라서 지금까지도 공정의 최적화에 현실적으로 적용 가능한 수치해석 모델은 비교적 간단한 화학반응 모델과 실험 또는 기존의 수치해석으로 확립된 반응상수를 이용하는 것이다. 이 경우 필름 성장률을 결정하는 변수로는 기상반응상수 k_g , 표면반응상수 k_s 및 확산계수 D 가 있다. MOCVD 반응기에 대한 적절한 해석 모델을 수립하기 위해서는 이들 변수가 필름 성장에 미치는 영향에 대한 평가를 정확히 할 필요가 있다. 이러한 평가 작업은 반응기 내부의 필름 형성 기구에 대한 이해를 심화 시킴으로써 최적의 공정조건을 수립하거나 반응기를 설계하는데 도움이 될 것이다.

이를 위하여 본 연구에서는 수평형 반응기 내에서의 InP 필름의 성장에 대해 k_g , k_s , D 및 열확산의 영향에 대해 체계적인 해석작업을 수행하고자 하였다. 이 해석 결과를 분석한 결과 수평형 반응기에서의 InP 필름 성장 과정은 반응기의 유동 방향을 따라 필름 성장률이 증가하는 영역과 감소하는 영역의 두 부분으로 나누어 설명하는 것이 용이함을 확인하였다. 필름 성장률이 유동방향에 따라 증가하는 상류영역은 기상반응이 중요하며 온도에 의존하는 확산계수의 영향이 크게 나타났다. 필름 성장률이 유동방향에 따라 감소하는

하류영역의 분석을 통해서는 이 영역의 필름 성장은 확산속(diffusion-limited)에 의해 지배되며 Chapman-Enskog 식을 사용한 확산계수 값이 타당함을 확인하였다.

2. 해 석

해석에 사용한 반응기는 Fig. 1 과 같은 수평형 반응기(AIXTRON AIX200/4)이다. 반응이 일어나는 내부의 반응기는 직사각형 단면으로 되어 있으며 이를 원통형의 외부 퀴즈 배럴이 감싸고 있다. 내부 반응기 역시 필름이 부착되는 중앙 하단부를 제외하고는 퀴즈로 이루어져 있으며 필름이 형성되는 중앙부분에는 반응기 전체 영역의 필름 성장률을 측정하기 위하여 267mm 길이의 그래파이트 판⁽⁶⁾을 위치시켰다. 내부 반응기의 유입구는 분리관에 의해 상하의 두 부분으로 이루어져 있으며 상부로는 III 족 원료인 trimethylindium(TMI)이, 하부로는 V 족 원료인 tertiarybutylphosphine(TBP)가 수소에 혼합되어 공급된다. 내부 반응기로 유입되는 전체 기체의 유량은 13 000sccm 으로 상부 유입구로 7 500sccm, 하부 유입구로 5 500sccm 이 유입되며 반응기 내부의 압력은 10kPa 로 유지된다. 초기에 유입되는 TMI 와 TBP 원료의 분압은 각각 0.437 과 18Pa 이며 그래파이트 기관의 온도는 610°C 로 유지된다.

반응기 내부의 기체 혼합물의 유동을 연속체, 층류유동이라고 가정하면 질량, 운동량 및 열에 대한 수송방정식은 다음과 같이 연속방정식, 운동량 방정식, 에너지 방정식 및 기체 종에 대한 보존방정식⁽¹⁾으로 기술할 수 있다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{1}$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} \tag{2}$$

$$\nabla \cdot (\rho c_p \vec{v} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot \left(RT \sum_i \frac{D_i^T}{m_i} \nabla (\ln f_i) \right) + \sum_{i=1}^N \frac{H_i}{m_i} \nabla \cdot j_i - \sum_i \sum_{k=1}^N H_i v_{ik} (R_k^g - R_{-k}^g) \tag{3}$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \omega_i) = \nabla \cdot j_i + m_i \sum_k v_{ik} (R_k^g - R_{-k}^g) \tag{4}$$

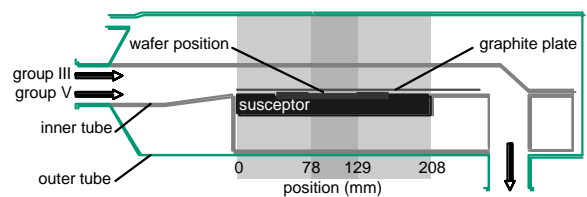


Fig. 1 Schematic of horizontal MOCVD reactor

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)
TMI	454	5.62
MMI	1049	5.02
TBP	376	5.93
PH	190	4.07
C ₄ H 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
TBP	→	PH + C ₄ H ₈ + H ₂	II
Surface reactions			
MMIn + PH	→	InP<s> + CH ₄	III
Reactions	A (1/s)	Ea (kJ/mol)	
I	1.86E15	186	
II	4.42E14	219	
	A (m/s)	Ea (kJ/mol)	
III	5E5	80	

여기서 j_i 는 확산 플럭스로서 다음과 같이 Stefan-Maxwell 확산과 열확산(thermal diffusion)으로 나누어 쓸 수 있다.

$$j_i = j_i^C + j_i^T \quad (5)$$

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

$$j_i^T = -D_i^T \nabla (\ln T) \quad (7)$$

반응기로 유입되는 기체의 질량분율과 속도는 원료의 몰분율이 원료의 분압과 비례한다는 가정과 유량으로부터 결정할 수 있다. 온도경계조건은 2 차원 해석에 바탕을 둔 기존의 연구결과^(6, 9)를 이용하였다.

기체 혼합물은 이상기체로 가정하였으며 각 기체의 점성계수와 열전도계수 및 혼합기체의 확산계수에 대해서는 kinetic theory 를 적용하였다. 이때 필요한 Lennard-Jones Parameter 는 CHEMKIN 열역학 데이터 베이스⁽⁷⁾와 Wilke 와 Lee 의 상관식⁽⁸⁾을 이용하여 얻은 값으로 우리 그룹의 선행연구⁽⁹⁾에서 사용한 값을 그대로 사용하였으며 Table 1 에 이를 나타내었다.

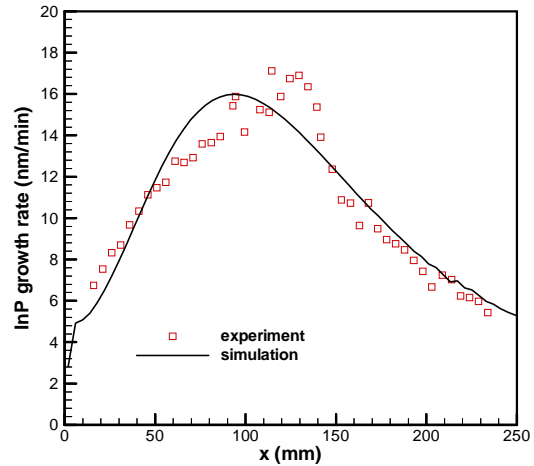


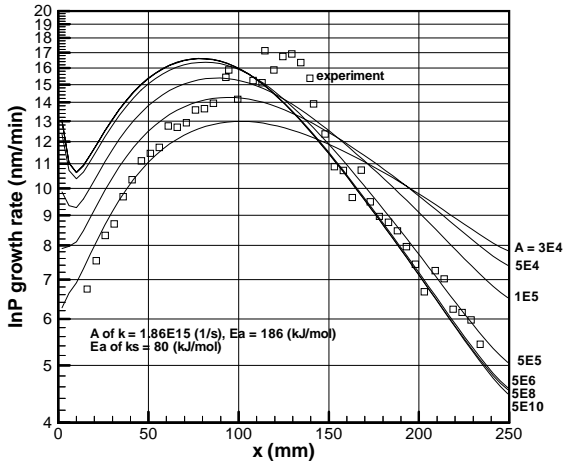
Fig. 2 Film growth rate profiles according to the flow direction.

본 연구의 목적이 MOCVD 공정에서 InP 필름 성장에 미치는 여러 변수의 영향을 평가하고 그 성장기구에 대해 이해하고자 하는 것이므로 화학 반응모델은 원료기체가 균일분해과정을 통해 중간체로 분해된 후 이 중간체가 표면반응을 통해 기판위에 필름으로 부착된다고 간주하는 비교적 간단한 모델을 사용하였다. TMI 와 TBP 의 분해과정에 대한 기상반응과 표면반응 및 이때의 반응데이터를 Table 2 에 나타내었다. 이 값은 Sugiyama 등⁽¹⁰⁾이 cracking reactor 와 FT-IR 분광법을 이용하여 측정된 값과 기존의 수치해석 연구^(6, 9)에서 사용된 값이다.

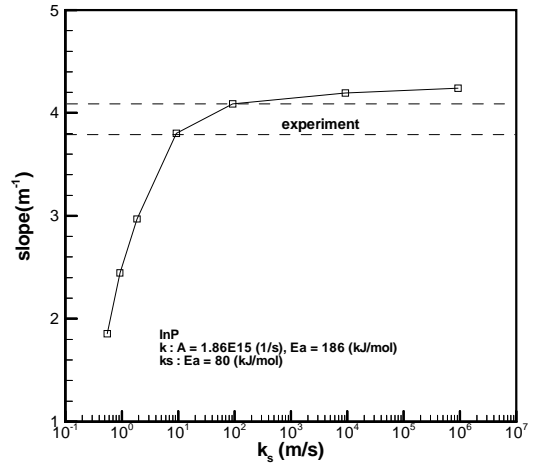
위에서 기술한 지배방정식과 화학반응 모델은 상용 수치해석 프로그램인 FLUENT⁽¹¹⁾를 사용하여 해석되었다. 해석에 사용된 내부의 반응기는 약 73 400 개의 육면체로 분할되었으며 대류항의 계산은 1 차 상류도식이 사용되었다.

3. 결과 및 토의

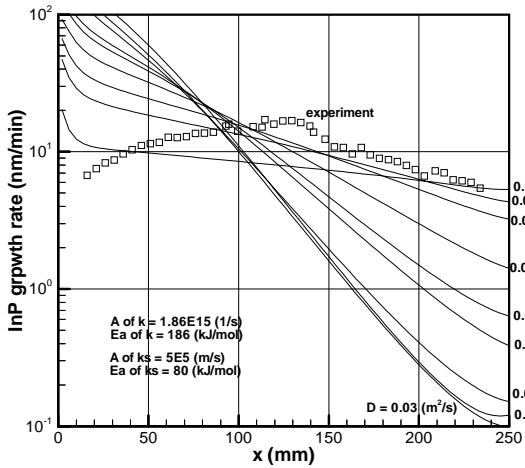
Fig. 2 에 InP 필름성장률 해석 결과를 실험결과와 비교하여 나타내었다. 기호는 실험결과이며 실선은 수치해석을 통해 얻은 결과로서 해석 결과가 실험결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2 를 통해 본 연구에서 사용한 해석모델이 필름성장률을 잘 예측하고 있음을 알 수 있으며 각 종 변수의 영향평가에 사용될 수 있음을 확인할 수 있다. 여러 가지 반응상수와 확산계수의 영향을 조사한 결과 InP 필름성장의 특징은 x 에 따라 성장률이 증가하는 부분, 상류영역과 성장률이 감소하는 부분, 하류영역으로 구별하여 서술하는 것이 설명이 용이함을 알았다.



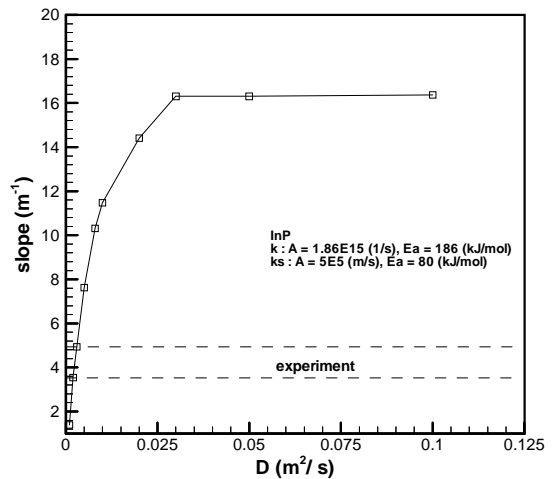
(a)



(a) slope versus k_s



(b)



(b) slope versus D

Fig. 3 Film growth rate profile variations according to the (a) surface reaction rate constant k_s and (b) mass diffusivity, D .

Fig. 4 Variations of slope according to the surface reaction rate constant and mass diffusivity.

3.1 성장을 곡선이 감소하는 부분

Fig. 3의 (a)와 (b)는 표면반응상수 k_s 와 확산계수 D 의 변화에 따른 InP 필름성장률을 나타낸다. 표면반응상수 k_s 의 변화는 반응에너지 E_a 의 값은 고정시킨 채 지수 앞 계수 A 의 크기를 3×10^4 부터 5×10^{10} 까지 변화 시켰으며 확산계수 D 는 0.001부터 0.1까지 변화 시키면서 그 영향을 평가하였다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 Fig. 3의 (a)와 (b)에서 필름성장률 곡선이 x 에 따라 감소하는 하류의 직선 부분이 수평축과 이루는 기울기 값을 k_s 와 D 에 대해 나타낸 것이다. 이 결과를 논의하기 위하여 먼저 원료가 무한 평행평판 사이에서 기상반응과 표면반응의 연속적 반응에 의해 필름으로 부착된

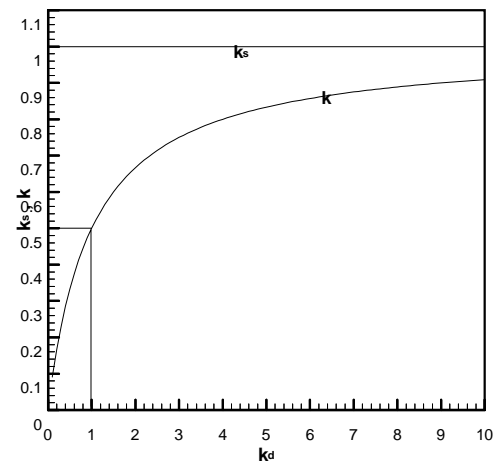


Fig. 5 Example behaviors of the overall reaction rate constant k when k_s is fixed as unity.

다는 간단한 모델을 고려해 보자. 이 경우 반응은 다음 식으로 기술될 수 있다.

$$r = kC_b = k_s C_s = k_d (C_b - C_s) \quad (8)$$

여기서 총합 반응률 상수 k 는

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_d} \quad (9)$$

와 같은 식으로 나타낼 수 있다. 또 이 경우 필름 성장률은 유동방향 x 를 따라 지수적으로 감소하는 형태가 된다. Fig. 5 에 식 (9)에 따른 k 값의 변화를 k_s 가 1 인 경우를 예를 들어 나타내었다.

식 (9)에서 k_s 와 k_d 가 같아지는 값, 즉 임계값 k_s^* 는 Fig. 5 에서 알 수 있듯이 k 의 최대값의 절반에 해당한다. 이 그래프에서 임계값 k_s^* 보다 큰 k_d 영역에서는 k_d 보다 k_s 값이 필름 성장에 더 중요한 역할을 하므로 필름 성장은 표면반응영역이라 할 수 있다. 반대로 k_s^* 보다 작은 왼쪽 영역에서는 1 로 고정된 k_s 보다 k_d 가 필름 성장에 더 큰 영향을 미치는 영역 즉 확산속영역이라 할 수 있다. 실제 반응기 내의 필름 성장에 대한 결과인 Fig. 3 의 결과를 보면 필름 성장률이 감소하는 하류 부분의 성장곡선은 지수적 변화를 나타내는 것을 볼 수 있으며 위와 같은 논의가 가능하다. 기울기의 변화를 나타낸 Fig. 4(a)에서 임계값 k_s^* 는 포화값의 절반에 해당하는 기울기가 2.1 에 해당하며 이 때의 k_s 값은 0.7 이다. 그러나 실험과 비교해 볼 때 실제 반응은 A 값이 5×10^5 이상의 영역이며 이에 해당하는 k_s 값은 9.8 이상이다. 즉 성장률이 감소하는 영역에서는 $k_s \gg k_s^*$ 로 기술할 수 있으며 이는 이 영역의 필름성장이 확산에 의해 지배되는 영역임을 나타내준다.

Fig. 4(b)에 나타낸 확산계수 D 의 경우에도 마찬가지로 D^* 의 값은 약 0.0061 로 실험결과와 비교적 일치하는 0.003 또는 Chapman-Enskog 식으로 부터 구한 0.0039 와 비교해 볼 때 $D < D^*$ 임을 알 수 있다. 확산계수가 D^* 이상이면 필름성장이 더 이상 확산계수 증가의 영향을 크게 받지 않는다는 것을 고려할 때 이 영역의 필름성장이 확산에 의해 주로 제어된다는 앞의 결과를 뒷받침해주고 있다. 또한 임계점에서는 $k_s = k_d$ 이므로

$$k_s^* = \frac{D^*}{\delta} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있고 이로부터 구한 농도경계층 두께는 0.87cm 로 반응기 두께의 약 1/3 보다 약간 작게 나타났다.

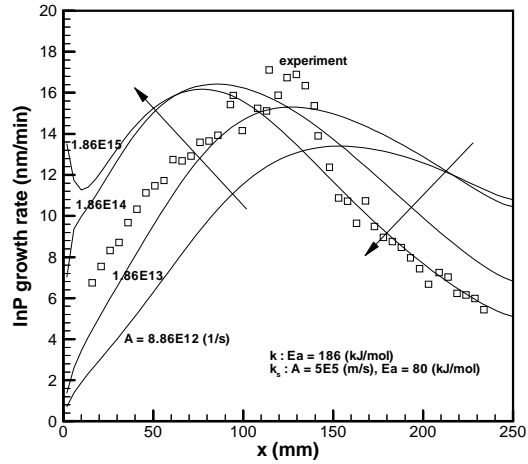


Fig. 6 Film growth rate curves according to the variation of gas-phase reaction rate constant, k .

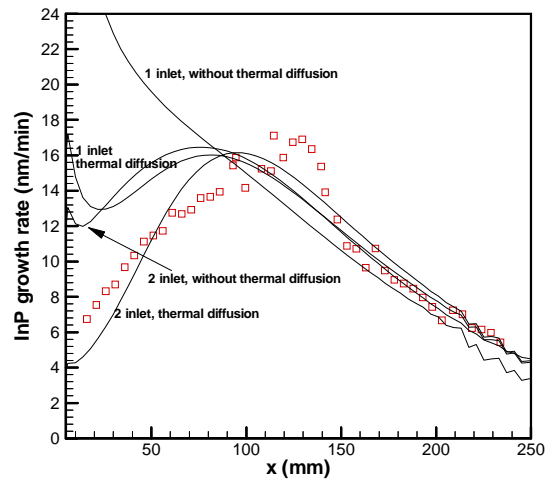


Fig. 7 Effects of thermal diffusion and the number of inlets on the film growth rate.

3.2 기상반응 상수 k

Fig. 6 은 기상반응상수 k 값의 변화에 의한 InP 필름의 성장률 변화를 나타낸다. 기상반응상수가 변화할 때 나타나는 성장률곡선의 가장 큰 특징은 최대점의 상류쪽 이동이다. 이에 따라 화살표로 나타낸 것과 같이 상류쪽의 성장률은 k 값이 증가함에 따라 증가하나 하류쪽은 k 값의 증가에 따라 감소하는 형태를 띤다. 또 상류쪽의 증가는 일정 k 값 이상에서는 더 이상 증가하지 않으나 하류쪽의 감소는 여전하다. 이는 상대적으로 낮은 분압으로 공급되는 TMI 원료가 상류에서 빨리 분해됨으로 인해 하류쪽에 충분한 원료가 공급되지 못하기 때문으로 생각된다.

3.3 성장률곡선이 증가하는 상류영역

필름성장률이 x 에 따라 증가하는 상류영역의 필름성장기구는 매우 복잡하며 정량적인 해석이 어려워 보인다. 그러나 이 영역의 필름성장은 확산현상에 매우 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 3의 (b)에서 볼 수 있듯이 확산계수를 상수로 하면 상류 영역에서 실험결과보다 매우 높은 비현실적인 필름성장률을 얻게 된다. 고려중인 반응기 내부의 압력의 변화는 크지 않다고 할 수 있으므로 확산계수에 가장 큰 영향을 미치는 것은 온도라고 판단된다. 따라서 확산계수의 정확한 계산을 위해서는 먼저 정확한 온도분포를 구할 필요가 있다.

열확산 현상도 이 영역에서 고려해야 할 중요한 사항이다. Fig. 7에 나타낸 열확산을 고려한 결과와 고려하지 않은 결과를 비교해 보면 열확산 효과는 상류영역에서 매우 뚜렷이 나타남을 볼 수 있다. 본 연구에서 고려한 InP의 경우 열확산은 상류영역에서 성장률을 감소시키는 작용을 한다. 따라서 열확산을 고려하지 않을 경우 일반적으로 수치해석 결과는 상류영역에서 실제보다 과장된 필름성장률을 나타내게 됨을 알 수 있다. 열확산의 중요성은 다시 한 번 정확한 온도분포의 필요성을 말해 준다. 상류영역의 필름성장기구를 정리해 보면 온도분포는 확산계수에 영향을 미치며 이 확산계수는 필름성장률에 크게 영향을 미친다. 따라서 이 영역의 필름성장률을 정확히 예측하기 위해서는 온도분포를 정확히 계산할 필요가 있다.

Fig. 7의 1 inlet으로 나타낸 결과는 반응기의 입구가 분리 판에 의해 분리되지 않고 하나의 유입구로 이루어져 있다고 가정하였을 때의 필름 성장률을 나타낸다. 원료가스의 분압은 분리판이 있는 경우와 동일하다. 이 경우 원료가스가 유입구부터 혼합되므로 상부의 필름성장률은 입구가 나누어져 있을 때보다 높게 나타났다. 따라서 입구가 2개로 분리되어 있을 경우에는 입구영역에서 발생하는 원료가체의 혼합이 지연되어 일정 정도의 하류영역에서 필름성장률이 최대가 되도록 해 준다. 열확산 현상과 함께 입구영역의 원료가체의 혼합은 반응기 내에서 웨이퍼의 위치를 결정하는데 중요한 변수가 된다.

4. 결론

본 연구에서는 MOCVD 공정에서의 InP 필름성장기구에 미치는 각종 변수의 영향을 수치해석법을 이용해 체계적으로 평가하였다. 기상반응상수, 표면반응상수, 확산계수 및 열확산 등이 필름 성장에 미치는 영향을 분석하여 수평형 반응기의 필름 성장 특징을 유동방향에 따라 필름성장이 증가하

는 상류부분과 감소하는 하류부분 및 최고점의 이동으로 나누어 설명하였다. 유동방향에 따라 필름 성장률이 증가하는 상류부분에서는 확산계수와 열확산의 영향이 크게 나타났다. 확산계수와 열확산은 모두 온도분포에 크게 영향을 받기 때문에 정확한 온도분포의 계산이 중요함을 알 수 있었다.

본 연구에서 고려한 InP의 경우 열확산은 주로 상류영역에서 필름성장을 억제하였다. 필름성장률이 유동방향에 따라 감소하는 하류영역에서는 표면반응상수와 확산계수의 영향을 분석한 결과 필름성장은 주로 확산에 의해 지배를 받는 것으로 나타났다. 농도 경계층의 두께는 반응기 높이의 1/3 보다 약간 작게 나타났다.

후 기

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연구지원 및 JST (Japan Science and Technology Agency)의 CREST에 의해 지원되었음.

참고문헌

- (1) C.R. Kleijn, 1994, Chap. 4 in Computational modeling in semiconductor processing, M. Meyyappan ed. Artech House, Boston.
- (2) M. Tirtowidjojo, R. Pollard, 1988, *J. of Crystal Growth*, Vol. 93, pp. 108-114.
- (3) J. Ouazzani, F. Rosenberger, 1990, *J. of Crystal Growth*, Vol. 100, pp. 545-576.
- (4) T.J. Mountziaris, K.F. Jenson, 1991, *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2426-2438.
- (5) M. Daelberg, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, T. Bergunde, G. Strauch, M. Weyers, 2000, *J. of Crystal Growth*, Vol. 208, pp. 85-92.
- (6) O. Feron, M. Sugiyama, W. Aswamethapant, N. Futakuchi, Y. Feurprier, Y. Nakano, Y. Shimogaki, 2000, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 159-160, pp. 318-327.
- (7) R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller, A product of the Reaction Design, Inc., 11436 Sorrento Valley Road, San Diego, CA 921121, USA.
- (8) R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, 1988, *The Properties of Gases and Liquids*, P. 586, McGraw-Hill, Singapore.
- (9) O. Feron, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, *Electrochemical Society Proceedings 2000*, Toronto, Canada.
- (10) M. Sugiyama, K. Kusunoki, Y. Shimogaki, S. Sudo, Y. Nakano, H. Nagamoto, K. Sugawara, K. Tada, H. Komiyama, 1997, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 117/118, pp. 746-752.
- (11) FLUENT is a product of Fluent Inc., 10, Cavendish Court, Lebanon, NH, USA.