

MOCVD 반응로내 GaN 성장에 미치는 입구형상의 영향

윤성규*·백병준**·박복춘**

Effect of inlet configuration on the growth rate of GaN layer in a MOCVD reactor

Sung Kyu Yun, Byung Joon Baek, Bock Choon Pak

Key Words: MOCVD (유기금속 화학증착법), Growth Rate (성장률), Mass Fraction (질량비), Susceptor (반응부), Uniformity (균일도)

Abstract

Numerical calculation has been performed to investigate the effect of inlet configuration on the growth rate of GaN layer on the heated susceptor. The conventional single inlet, where the gas is mixed by force in the inlet, is compared with separated flow inlet. Two-parallel gas flow H_2 and NH_3 are separated by a plate with finite length which are also parallel to the susceptor. The effect of separated plate length, carrier gas and flow rate of each precursor on the mixing of reactant gases and growth rate were investigated. Furthermore the three dimensional model is employed to predict the transverse variation of growth rate.

기호설명

- L_s : 분리막의 길이 (m)
 M_i : 화학종 i 의 분자량 (kg/kmol)
 D_{ij} : 화학종 i, j 간의 확산계수 (m^2/s)
 ρ : 혼합물 밀도 (kg/m^3)
 ω : 질량비
 x : 길이 방향 좌표 (m)
 y : 높이 방향 좌표 (m)
 z : 폭 방향 좌표 (m)

1. 서론

유기금속 화학 기상증착 (MOCVD, metal-organic chemical vapor deposition)은 CVD 공정의 일종이나 박막 성장 시 유기금속 재료(MO source)나 다른 반응물들을 사용하여 박막을 성장하는 것이 기존 CVD와 차이가 있다. 이러한 MOCVD법은 기존의 열 CVD에 비해 비교적 낮은 온도에서 에피층의 성장이 가능하게 되었다. 컴퓨터, 통신, 멀티미디어 등 미래 정보 사회용 기기에서 필요한 고속화, 대용량화, 지능화, 영상화를 만족할 수 있는 화합물 반도체소자는 대부분 MOCVD 에피택시 성장법에 의해 제조된다. MOCVD 장치를 이용하여 III-V족 화합물 반도체 에피택시 박막을 성장시킬 경우 III족 원료로는 액체상태의 유기금속(metal organic) 원

* 전북대학교 대학원 정밀기계공학과
 ** 전북대학교 기계항공 시스템공학부
 자동차 신기술 연구센터
 E-mail : baekbj@moak.chonbuk.ac.kr

료이고 운반가스를 이용하여 반응로에 공급한다. V족 원료는 주로 가스상태로 직접 또는 운반가스로 희석하여 반응로에 공급한다. 이때 양질의 에피택시 박막 성장을 위해 중요한 요소 중 하나는 반응가스의 층류 유동이 기판과 평행하게 형성되어야 하며 이를 위해 기판 위를 흐르는 반응가스의 흐름제어가 필수적이다.

반응기의 형상을 고려한 반응로 내부의 열 및 유체역학적 해석이 Jensen 등⁽¹⁾ 과 Evans 와 Greif⁽²⁾에 의해 수행되었으며, 최근에는 물질전달을 고려하여 실제 CVD 공정과 가깝게 수치모사를 수행하는 연구가 많이 진행되고 있다. Eversteyn 등⁽³⁾은 단순한 형태의 CVD 반응로의 유동 특성이 박막 성장에 미치는 영향을 실험적으로 검토하여 대류의 효과가 중요한 인자가 됨을 발표하였다. 기존에 무시되었던 대류의 영향으로 가스의 혼합이 증가함을 가지적으로 규명하였으며, 가스속도와 경계층 두께가 성장층의 균일도에 미치는 영향을 예측할 수 있는 이론식을 제시하였다. Chiu와 Jalulia 등⁽⁴⁾은 Eversteyn 등⁽³⁾이 사용한 동일 모델을 적용하여 열전달 특성에 대한 수치해석을 수행하여 반응면의 온도 및 Nu수 분포에 의해 반응을 및 그 균일도를 예측하였으며 다른 형태의 반응로에 대한 부력의 영향을 검토하였다. Evans와 Greif⁽⁵⁾는 수평 채널에 분리된 입구를 통해 유입된 반응물의 질량전달에 관한 연구를 수행하였다. 이전에 검토되지 않아 왔던 물질 확산이 에너지 전달에 미치는 영향에 관한 고찰을 수행하였다. Wang⁽⁶⁾등은 제3의 유입구가 수평으로 되어있는 MOCVD 반응로를 개발하여 유량에 따른 성장 두께와 균일성을 연구한 바 있다.

최근 일본의 Harafiji 등⁽⁷⁾이 기존 수평형 반응로의 입구에 확장영역을 도입하여 3차원 GaN 반응로에 대한 가스의 반응에 대한 연구를 수행하여 GaN 에피택시에 미치는 벽면의 열적조건의 영향이 지대함을 보고한 바 있으며, Safvi 등⁽⁸⁾은 이와 유사한 형태의 반응로를 수직으로 위치하여 부력에 의한 자연대류 효과를 검토하고, 질화갈

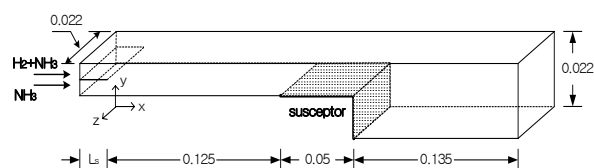


Fig. 1 Separated flow horizontal type MOCVD reactor

륨의 성장을 예측할 수 있는 반응 모델을 제시하였다. Fotiadis 등⁽⁹⁾은 축대칭 수직형 반응로에 대하여 공급유량, 반응면의 회전, 작동압력 및 수송가스의 영향등 작동조건과 반응로 도입부의 형상, 반응면의 온도 등 MOCVD의 총괄적인 영향을 발표하였다.

고품질 질화물 반도체 에피층 성장을 얻기 위한 가장 기본이 되는 사항은 암모니아 기체와 유기 금속재료와의 사전 반응의 방지, 반응기체의 충분한 혼합을 위한 기판까지의 거리 확보, 부력의 문제해소, 안정된 층류 유동이라 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 고려하여 양질의 에피택시 박막을 성장시킬 수 있는 장치를 고안하고, 그 장치의 형상 및 작동조건을 최적화하기 위한 정량적 분석을 수행한다.

2. 수치해석

2.1 해석모델

본 연구에서 채택한 계산모델의 기하학적인 형상은 Fig. 1과 같이 상·하로 분리된 입구를 가진 수평 채널을 사용하였다. 반응로의 구성은 비반응 영역인 저온 벽면 및 입구영역과 출구영역, 그리고 고온의 반응영역으로 구분할 수 있다. 입구영역은 유기금속 재료인 TMG(Trimethyl gallium)와 수소의 유입부와 암모니아의 유입부를 분리하여 상부입구에는 수소와 TMG가 유입되고 하부입구는 암모니아가 유입된다. 사전 열분해 효과를 유지하도록 고안된 분리형 입구형상을 갖는 수평형 반응로(separated flow horizontal reactor)의 형상이다. 수소 2000 SCCM, 암모니아 1000 SCCM, TMG는 20 μ mol/min을 기준으로 그 영향을 검토하였다. 또한 TMG를 수송하는 기체로는 1기압의 수소 가스를 사용하였다. 입구 수평 채널의 높이와 출구 수평채널의 높이는 각각 10 mm와 22 mm이고 반응로의 길이는 320 mm이며, 반응이 일어나는 반응면의 온도는 1000K이다.

2.2 해석방법 및 경계조건

반응면을 통한 열전달과 원료가스의 유동은 정상상태 층류 유동에 대한 일반적인 질량 보존, 운동량 보존, 에너지식을 적용하며, 화학종(chemical species)에 대한 보존 방정식은 i 번째 화학종에 대한 대류-확산식의 해를 통하여 국소

질량비(local mass fraction)을 예측할 수 있는 다음의 식과 같다.

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

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

여기에서 농도 기울기에 의한 확산 플럭스는 열확산(thermal diffusion)을 고려치 않은 경우

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

이다. 운동량, 에너지식 등의 계산을 위한 벽면 경계조건의 영향을 검토한다. 반응이 일어나는 반응면의 온도는 실제 사용조건인 1000K를 사용하며, 입구가스의 온도, 농도, 속도는 균일한 값이며 출구에서는 그 변화율을 0으로 한다. 반응로의 상판은 등온($T_c=300K$)로 하였으며 그 외 모든 벽면을 단열조건으로 가정하였다. 반응로의 반응면에서 복사와 열확산은 무시하였다. 1000K의 고온의 반응면에서의 표면반응은 TMG와 암모니아의 표면으로의 확산에 비해 매우 빠르게 이루어진다. 따라서 표면에 도달된 모든 반응물

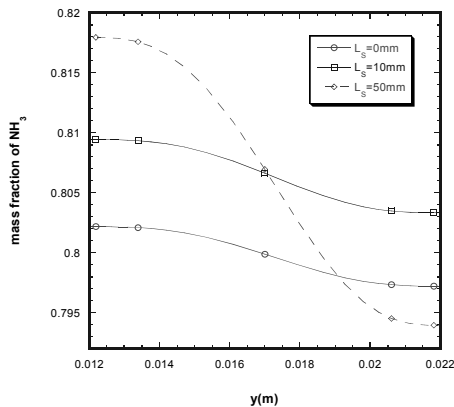


Fig. 2 Mass fraction of NH₃ distribution across the channel height at x=0.13m

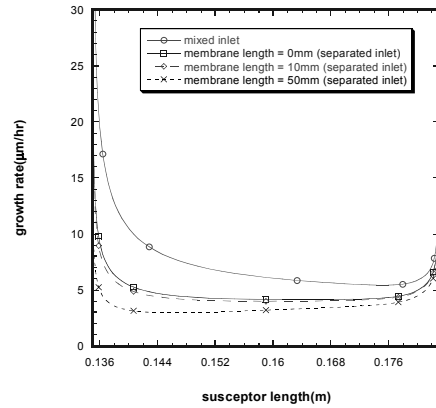


Fig. 3 Effect of separation plate on the growth rate for constant flow rate

질은 도달 즉시 소멸된다는 조건으로부터 반응표면에서의 TMG의 질량분율은 0으로 한다.

반응면 위에 부착하는 GaN 박막의 부착율은 몰 평형식으로부터 다음과 같은 식⁽⁵⁾으로 계산된다.

$$G = \frac{M_{GaN}}{M} \frac{\rho}{\rho_{GaN}} D_{TMG/H_2} \frac{\partial m_{TMG}}{\partial y} \quad (5)$$

3. 해석결과 및 고찰

본 연구에서는 수평형 CVD 반응로에 주입된 수소를 수송가스로 하는 TMG 및 암모니아 가스의 혼합에 관한 수치계산을 수행하여 반응면위에 부착하는 GaN의 성장률에 미치는 입구형상, 주입가스량 등의 영향을 조사하였다.

Fig. 2는 입구 분리막(separated plate)의 길이가 반응면 도달 직전(x=0.13m)위치의 암모니아 질량비에 미치는 영향을 도시한 것이다. 유입된 가스는 분리막의 끝에서 강제대류 및 확산에 의해 혼합되어 반응면에 도달된다. 화학반응물들의 주 전달방향은 대류에 의한 유동방향이나, 이 주 유동방향과 수직방향으로 농도 차이에 의한 확산이 추가된다. 본 연구의 분리형 입구형상을 갖는 반응로의 경우, 반응면에 도달되기 전에 III(Ga), V(N)족 화합물의 혼합이 기존의 완전 혼합형 단일 입구형상의 반응로에 비해 완전하지 못할 것이다. 단일 입구형상은 MO-source와 암모니아의 충분한 혼합의 관점에서는 우수하지만 일정한 시간이 지나면 (MO)_xNH_y의 부산물을 생성하게 되어 GaN계열의 질화물 성장이 부분적으

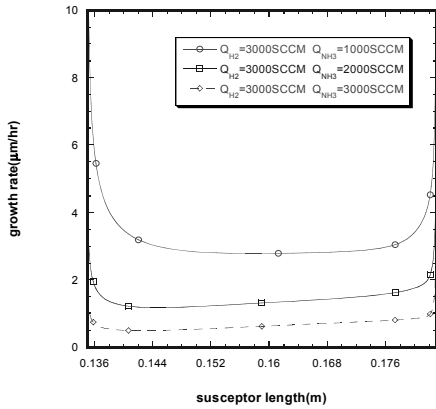


Fig. 4 Effect of volume flow rate of NH₃ on the growth rate

로 이루어지거나 저급의 박막성장이 됨이 발표⁽¹⁰⁾된바 있다. 분리막의 길이 $L_s=0\text{mm}$ 일 경우, $x=0.13\text{m}$ 의 위치에서 암모니아의 혼합이 양호하게 되어 전체 단면에서 약 0.6%의 편차가 있을 뿐이다. 그러나, 분리막의 길이가 증가함에 따라 반응면에 도달되는 암모니아량은 증가하나 다른 기체와의 혼합은 잘 이루어질 수 없는 형태가 되며, $L_s=50\text{mm}$ 일 때 3%의 편차를 나타내고 있다.

Fig. 3은 반응면위에 부착되는 질화갈륨(GaN)의 성장률에 미치는 분리막의 영향을 도시한 것이다. 기존의 완전 혼합형 단일입구형상의 반응로의 경우 반응면에 도달되기 전에 III(Ga), V(N)족 화합물의 혼합이 양호하여 초기의 반응면에서 성장이 최대가 되며 반응면을 따라 완만

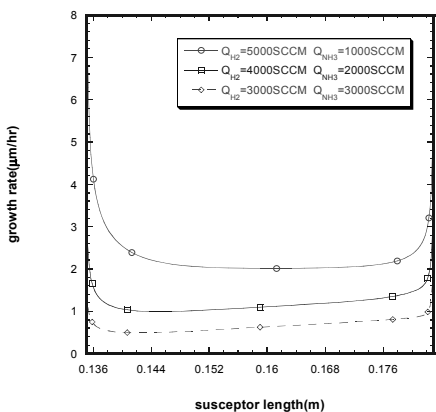


Fig. 5 Effect of precursor on the growth rate for constant flow rate

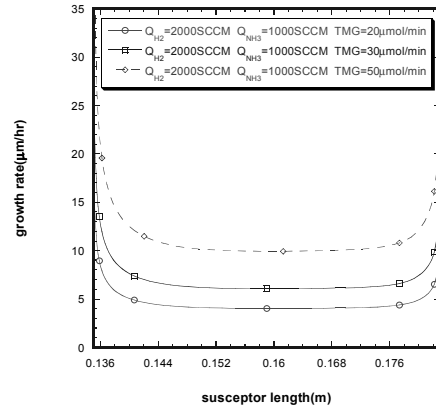
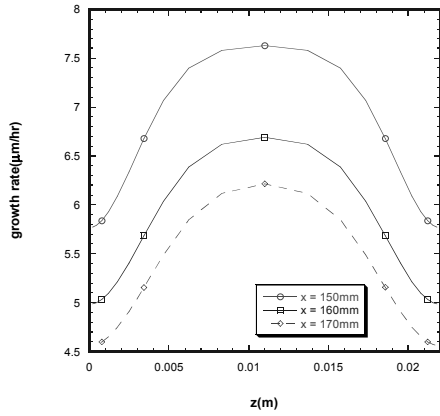


Fig. 6 Effect of amount of TMG on the growth rate

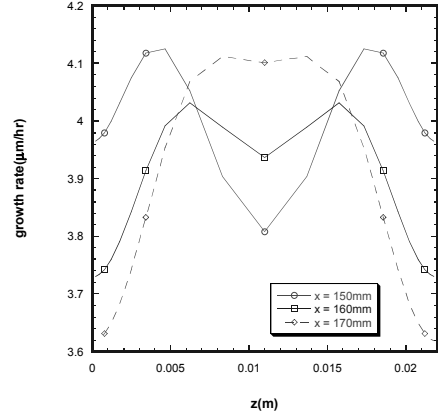
하게 감소함을 알 수 있다. 그러나, 분리형 입구의 경우 반응로의 상층에 위치한 III족 반응물은 반응표면에 도달하기 위해 상대적으로 긴 확산 길이를 갖고 있으며, 서로 다른 전달 성질을 갖는 수송가스 뿐 아니라 하부에 위치한 질은 농도의 암모니아 층을 통과하여 확산되어야 한다. 따라서 새로운 형태의 반응로의 경우, 분리막 길이가 증가함에 따라 박막의 성장률은 감소한다. 또한 반응면의 하류영역에서 성장률을 지배하는 III족의 화합물의 혼합이 잘 이루어짐으로서 성장률이 증가함을 나타내고 있다. 본 연구에서는 분리막의 길이가 10mm인 형태에서 가장 균일한 성장률을 가지고 있으므로 이후의 연구는 이 길이를 기준으로 가스의 유량이 성장률에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 수소 가스의 양(3000 SCCM)을 일정하게 하고 암모니아 가스의 양을 변화시켜 암모니아 가스의 양이 성장률에 미치는 영향을 나타낸 것이며 암모니아 가스가 가장 적은 양인 1000 SCCM에서 가장 높은 성장률과 균일성을 나타낸다. 즉, 암모니아의 양이 증가할수록 반응면의 TMG 농도가 감소함으로써 성장률이 감소됨을 알 수 있다. 박막의 성장과정에서 암모니아의 증가는 확산과정의 지연을 야기한다. 그 이유는 암모니아의 속도 증가(유입량의 증가)에 따라 TMG는 반응면의 후류에 도달되며, 상대적으로 긴 확산 길이 및 암모니아 층의 느린 확산은 성장률을 감소시키기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 기체의 총 공급량을 일정(6000 SCCM)하게 수소 또는 암모니아 양을 변화시켜 GaN 성장률에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 수



(a) Conventional single inlet



(b) Separated flow inlet ($L_S=10\text{mm}$)

Fig. 7 Growth rate variations in traverse direction

소가스의 증가에 따라 성장률 및 균일성이 개선되었으며, 암모니아의 증가는 성장률의 감소 및 불균일성을 야기하고 있다. 동일한 체적유량의 공급에 대해 TMG와 수소간의 확산에 의한 질량 전달이(300K에서의 확산계수 $0.40\text{cm}^2/\text{s}$) TMG와 암모니아의 확산에 의한 질량 전달보다 5배정도 빠르기 때문에 판단된다(300K에서의 확산계수 $0.08\text{cm}^2/\text{s}$).

Fig. 6은 일정한 수소와 암모니아의 양(2000 SCCM, 1000 SCCM)에 대하여 TMG의 양이 성장률에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 성장률은 TMG에 의해 직접적으로 지배되며, 공급되는 TMG 양과 비례하여 성장률은 증가하나, 박막의 균일성에는 아무런 영향을 미치지 못한다.

대부분의 연구가 2차원해석을 통해 유동방향의 성장 균일성을 주로 다루어져왔다. Fig.7(a)는 3차원 모델해석에 의해 폭방향 성장률 분포를 나타낸 것이다. 기존 입구형태로서 $V_{H_2}=2\text{ lpm}$,

$V_{NH_3}=1\text{ lpm}$ 가 잘 혼합되어 단일 입구를 통해 유입되었다. 폭 방향 벽면의 주위의 유동저항에 의해 감소된 속도(반응물 질량)에 의해 양끝에서 최소, 중심에서 최대 박막두께를 나타내는 전형적인 볼록형 성장률을 나타낸다. 유동이 진행되어 반응면 하류에 도달되면 경계층 두께가 증가함에 따라 TMG의 확산이 지연됨으로서 성장률이 감소함을 알 수 있다.

Fig. 7(b)는 수소 2000 SCCM, 암모니아 1000 SCCM, TMG $20\mu\text{mol}/\text{min}$ 가 각각 분리되어 공급되는 경우(Fig.7(b)), 반응면에서 성장률을 3차원으로 나타낸 것이다. 반응면의 상류에서는 단열벽면에 근접한 위치에서 극대 성장률이 나타나며 중심부에서 최소 성장률이 나타남을 알 수 있다. 그러나 유동이 진행됨에 따라 혼합이 양호한 혼합의 결과로서 중심부의 성장률이 증가하며 또한 극대점이 단면의 중심에서 형성되고 있다.

Fig. 8은 분리된 입구를 갖는 GaN 박막의 폭 방향의 성장률을 나타낸 성장률의 윤곽선이다. 잘 혼합되어 단일입구를 통해 유입된 기체는 반응면에 도달될 때까지 각 질량비가 일정하게 분포한다. 그러나 성장률 결정하는 반응기체(TMG)의 혼합은 유동이 진행됨에 따라 증가하며 하부에서 유동하는 암모니아의 속도가 낮은 단열벽면에 근접한 위치에서 극대가 됨을 나타내고 있다. 또한 반응면의 하류영역에서 성장률을 지배하는 III족의 화합물의 혼합이 잘 이루어짐으로서 성장률이 증가함을 나타내고 있다.

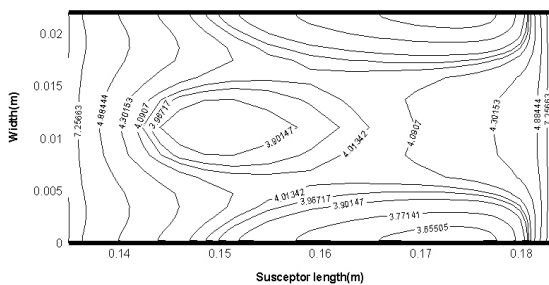


Fig. 8 Contour of growth rate on 3D susceptor

4. 결 론

분리형 입구형상의 수평형 CVD 반응로에서 기체의 혼합 및 성장률에 미치는 각종 영향을 수치적으로 검토한 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 단일 입구를 통하여 유입된 기체는 혼합 및 박막의 성장률은 양호하며, 반응면 선단에서 최대인 성장률은 반응면을 따라 완만하게 감소한다. 유동입구를 분리한 형태의 경우, 분리막의 길이가 증가함에 따라 박막의 성장률은 감소하며, 유동의 진행과 함께 성장률이 증가하여 불균일한 분포를 나타낸다. 본 연구에서는 10mm의 분리막일 때 비교적 균일한 분포가 이루어졌다.
2. 수소가스의 증가에 따라 성장률 및 균일성이 개선되었으며, 암모니아의 양이 증가할수록 TMG의 확산을 지연시키게 되어 성장률은 감소되고, 반응면의 후류에서 형성되는 최대 성장률은 불균일성을 야기한다.
3. 단일 입구형상의 반응로에서는 반응면의 중심에서 최대 박막두께를 갖는 폭방향으로 불룩한 성장률을 나타낸다. 분리형 반응로의 반응면의 상류에서는 단열벽면에 근접한 위치에서 극대 성장률이 나타나며 중심부에서 최소 성장률을 형성한다. 이 중심부의 성장률은 유동이 진행됨에 따라 증가하여 극대점이 단면의 중심으로 이동된다.

참고문헌

- (1) Jensen, K. F., Einset, E. O. and Fortiadis, D. I., 1991. "Flow Phenomena in Chemical vapor Deposition of Thin Films," *Ann. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 23, pp.197-232.
- (2) Evans, G. and R. Grief, 1987, "A Numerical Model of the Flow and Heat Transfer in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor," *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 109, pp. 928-935.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) Evans, G., Grief, R., 2001, "Characterization of energy transport by mass diffusion including an application to elliptic channel flow", *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol.44, pp.753-761.
- (6) Wang, H.X., Wang, T., Mahanty, S., Komatsu, F., Inaoka, T., Nishino, K., Sakai, S., 2000, "Growth of GaN layer by metal-organic chemical vapor deposition system with a novel three-flow reactor", *Journal of Crystal Growth*, Vol.218, pp.148-154.
- (7) Hardtdegen Hilde, Kaluza Andreas, Gauer, D., Ahe M.v.d., Grimm, M., Kaufmann, P., Kadinski, L., 2001, "On the influence of gas inlet configuration with respect to homogeneity in a horizontal single wafer MOVPE reactor", *Journal of Crystal Growth*, Vol.223, pp.15-20.
- (8) Safvi, S. A., Redwing, I. M., Tisher, M. A. Kuech, T. F., 1997, "GaN Growth by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144 pp. 1789-1796.
- (9) 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.
- (10) Yang, Chien-cheng, Huang, Chuag-kuei, Chi, Gou-chung, Wu, Meng-chyi, 1999, "Growth and characteristic of GaN By atmosphere pressure metalorganic chemical vaor deposition with a novel separate flow reactor," *J. of Crystal Growth*, Vol. 200, pp.39-44.