

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.3.181

MOCVD 공정을 이용한 GaAs 박막성장의 비선형 표면반응모델에 대한 연구

임 익 태*

(2007년 8월 28일 접수, 2007년 12월 24일 심사완료)

A Study on the Non-linear Surface Reaction Model for the GaAs Film Growth During MOCVD Process

Ik-Tae Im

Key Words : Metalorganic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)(유기금속 화학기상증착), GaAs, Non-linear Surface Reaction Model(비선형 표면반응모델), Computational Fluid Dynamics(CFD) (전산유체역학)

Abstract

GaAs film growth process from trimethylgallium(TMGa) and tertiary-butylarsine(TBAs) using a horizontal MOCVD reactor was numerically studied to explain the experimental result that the decreasing surface reaction rate as the increasing partial pressure of group III species. Using the non-linear model based on the Langmuir isotherm which considers the adsorption and desorption of molecules, film deposition over the entire reactor scale was predicted by computational fluid dynamics (CFD) with the aid of the parameters obtained from the selective area growth (SAG) technique. CFD Results using the non-linear surface reaction model with the parameters determined from the SAG experiments predicted too high film growth rate compared to the measured values at the downstream region where the temperature was decreased abruptly. The pairs of (k_s^n , K) from the numerical simulations was (2.52×10^{-6} mol/m²/s, 1.6×10^5 m³/mol), whereas the experimentally determined was (3.58×10^{-5} mol/m²/s, 6.9×10^5 m³/mol).

————— 기호설명 —————

<p>A : 지수 앞자리인자(pre-exponential factor)</p> <p>b : 고체 박막</p> <p>C : 화학종의 농도 [mol/m³]</p> <p>D : 확산 계수 [m²/s]</p> <p>Ea : 활성화 에너지(activation energy) [kJ/mol]</p> <p>f : 기체의 몰분율</p>	<p>\vec{g} : 중력가속도 [m/s²]</p> <p>H : 반응엔탈피 [J]</p> <p>\vec{j} : 전확산 플럭스(total diffusive flux)</p> <p>K : 표면평형상수($\frac{k_{ad}}{k_{de}}$) [m³/mol]</p> <p>k : 반응속도상수(reaction rate constant)</p> <p>M : 분자량 [kg/kmol]</p> <p>m : 질량 [kg]</p> <p>p : 압력 [Pa]</p> <p>Q : 유량 [m³/s]</p> <p>R : 일반기체상수(universal gas constant) 또는</p>
<p>* 책임저자, 회원, 익산대학 자동차과</p> <p>E-mail : itim@iksan.ac.kr</p> <p>TEL : (063)850-0788 FAX : (063)850-0788</p>	

기상반응률(gas-phase reaction rate)

- T : 온도 [K]
 u : 유입속도 [m/s]
 \vec{v} : 속도벡터

그리스문자

- λ : 열전도 계수 [W/m-K]
 ν_{ik} : i 화학종의 k 반응에 대한 화학양론 계수
 ρ : 밀도 [kg/m^3]
 θ : 커버리지 인자(coverage factor)
 τ : 응력텐서
 ω : 질량분율

하첨자

- ad : 부착반응
 de : 이탈반응
 i : 화학종 i
 in : 원료 유입구
 k : 순방향 기상반응
 $-k$: 역방향 기상반응
 s : 표면반응
 0 : 표준상태

상첨자

- g : 기상반응
 L : 선형모델
 n : 비선형모델

1. 서 론

GaAs 와 InP 등의 화합물 반도체 박막은 레이저, 웨이브 가이드, 광 모듈레이터와 같은 광전소자의 제조에 많이 사용되는 박막이다. 이들 박막은 주로 유기금속 화학기상증착(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) 공정에 의해 제조되고 있다. 광응용 소자의 적용 범위가 넓어지고 사용량이 증가함에 따라 수직 방향으로 더욱 복잡한 구조의 박막 형성이 이루어지고 있으며 이에 따라 박막의 두께와 조성에 대한 정밀한 제어가 요구되고 있다. 박막의 두께와 조성을 제어하기 위해서는 박막이 형성되는 물리적, 화학적 원리에 대해 자세한 이해가 필요하다.

MOCVD를 이용한 화합물 반도체 박막 제조 공정에서 일어나는 물리적, 화학적 거동에 대한 연구는 1980 년대 후반부터 많이 이루어지기 시작하였다.^(1,2) 연구 초기에는 화학 반응에 대한 고려 없이 반응기 내부의 열전달이나 유동 특성을 이해하

고 이를 통해 박막의 두께를 제어하고자 하였으며⁽³⁻⁵⁾ 90 년대 들어 화학 반응에 대한 연구 결과가 많이 발표되기 시작하였다.^(2,6-9) 박막 형성 기구를 이해하고자 한 기존의 연구를 화학 반응을 고려하는 방법면에서 검토해보면 두 가지 형태로 나눌 수 있다. 첫 번째 형태는 가능한 한 많은 화학종과 반응을 포함한 해석을 수행하여 해석 모델의 완성도를 높이고자 하는 방향으로 Tirtowidjojo와 Pollard,⁽⁷⁾ Mountzirias와 Jensen⁽⁸⁾의 연구가 대표적이라 할 수 있다. 두 번째 형태는 박막 형성에 기여하는 가장 핵심적인 화학종과 반응을 찾아내고 이를 이용하여 공정을 제어하고자 하는 연구로서 여러 연구자들에 의해 시도 되었다. 첫 번째 유형의 연구는 너무 많은 화학종과 반응을 고려하였기 때문에 계산 시간과 비용이 많이 소요되어 공정 변수의 변화에 따른 영향을 파악하여 공정을 제어하는 데는 사실상 적용하기가 힘들다. 그러나 벤치마크 해로서의 과학적 가치는 크다 하겠다.

본인이 속한 연구 그룹에서도 GaAs와 InP 등 III-V족 화합물 반도체용 박막 성장에 대해 그 성장 기구(growth mechanism)를 이해하고자 하는 일련의 연구⁽⁹⁻¹⁴⁾를 진행하여 왔다. 먼저 원료 기체가 반응기 내부에서 분해되는 기상 반응에 대해 실험적으로 연구⁽⁹⁾를 수행하여 막 성장에 큰 영향을 주는 주요 중간 물질을 파악하고 기상 반응에 대한 반응 상수를 결정하였다. 이어서 기판 위의 일부 영역에만 막을 성장시키는 선택적 영역 성장(selective area growth, SAG)기법을 사용하여 표면 반응 상수와 박막 성장 기구에 대한 연구⁽¹⁰⁾를 수행하였으며 최근에는 GaAs 박막에 대해 박막 성장 기구를 전체적으로 설명하기 위해 멀티스케일 해석⁽¹¹⁾을 시도하고 있다. 한편 두 가지 실험에서 얻은 정보를 바탕으로 GaAs와 InP 박막 성장에 대한 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD)을 이용한 이론 해석을 수행한 결과⁽¹²⁾ 실험과 잘 일치하는 성장률 결과를 얻을 수 있었으며 이론 해석이 반응기 설계나 공정 요소 결정에 유용하게 사용될 수 있음을 보여주었다.

이러한 일련의 연구의 연장선상에서 GaAs박막의 성장 기구를 완전하게 이해하기 위하여 원료기체의 분압이나 반응기의 온도 등을 변화시키는 실험적 연구를 수행하던 중 기존의 해석 모델로는 설명하기 어려운 결과를 얻었다.⁽¹³⁾ 표면반응속도 상수가 III족 원료의 분압이 증가함에도 감소하였는데 이것은 GaAs박막 성장이 기존 해석모델인 1 차 반응인 경우에는 타당하지 않은 결과이다. 이론적으로 그 이유를 규명하기 위하여 화학양론 모델을 수정하여 보았으나 새로운 결과는 수정된 화학양론 모델로도 완전히 설명되지 않았다.⁽¹⁴⁾

본 연구는 실험결과와 기존 반응모델을 사용한 예측결과가 차이가 나는 원인을 분석하고 마이크

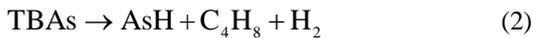
로 스케일에서 제안된 비선형 표면반응 모델⁽¹³⁾을 반응기 전체 영역의 박막성장에 대해 적용하기 위해 그 타당성을 조사하여 공정제어에 응용 가능한 빠른 공정 해석 모델을 수립하는데 목적이 있다. 이를 위하여 표면반응에 대해 고찰하고 비선형 반응모델을 결정한 후 CFD를 이용하여 반응기 규모에서 성장률을 예측하여 반응모델을 평가하고자 하였다.

2. 박막성장모델

2.1 선형모델

해석 대상은 Fig. 1 과 같은 수평형 반응기내의 GaAs박막 성장 과정이며 원료기체로는 III족 원료로 trimethylgallium(TMGa)을, V족 원료로서 tertiary-butylarsine(TBAs)을 사용하였으며 수송기체로는 수소를 사용하였다. 반응기는 사각 덕트형인 내부 반응기를 원통형의 배럴이 감싸고 있는 형상이며 그 사이에는 냉각을 위한 수소기체가 흐르게 된다. Fig. 2 에 내부 반응기 바닥면의 전형적 온도분포를 나타내었으며 열전달에 대한 연구는 기존 연구 문헌⁽¹⁵⁾을 참고하기 바란다.

Monomethylgallium(MMGa)이 막 성장에 관여하는 주요 중간체라고 생각할 경우 GaAs 박막성장에 대한 화학양론식은 다음과 같이 두 기상반응과 하나의 표면반응으로 쓸 수 있다.



지금까지의 해석에서는 반응 속도식으로 기상 반응과 표면반응에 대해 모두 다음과 같은 1 차 반응식을 사용하였다.

$$r = kC \quad (4)$$

반응속도상수 k 는 Arrhenius 법칙으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (5)$$

표면반응의 경우 반응속도가 MMGa 의 농도에 대해 선형적이라고 하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r_s = k'_s C_{\text{MMGa}} \quad (6)$$

여기서 C_{MMGa} 는 반응표면 바로 위의 국소 기상 MMGa 의 농도를 나타낸다. 그러나 SAG 기법을 사용한 기존 실험 연구⁽¹³⁾에서 k'_s 값은 TMGa의 압력이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 k'_s 값이 압력에 무관하다고 한 선형 모델로는 설명하지 못하는 현상으로 압력의 영향을 고려할 수 있는 반응속도식을 수립할 필요가 있다.

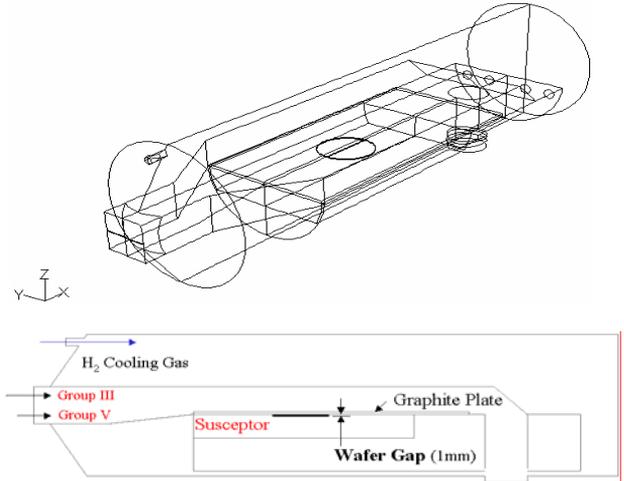


Fig. 1 Horizontal flow reactor chamber, below is the schematic vertical cross section

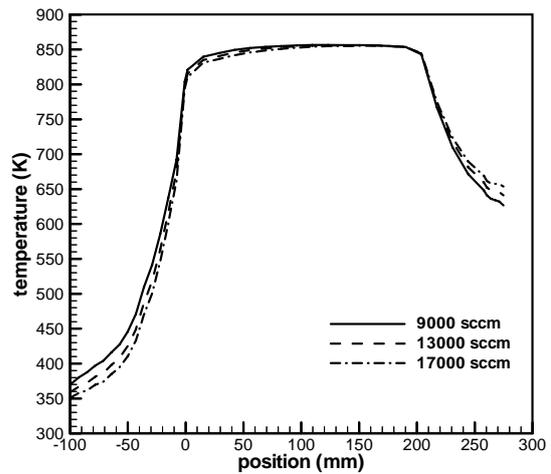


Fig. 2 Inner reactor wall temperatures at the susceptor temperature of 600°C

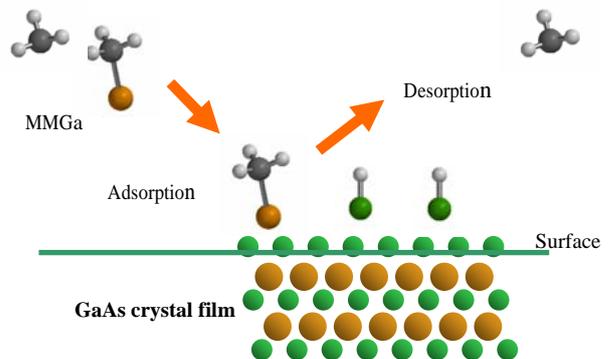


Fig. 3 Adsorption-desorption model for surface reaction

2.2 비선형 표면반응속도식

비선형 반응속도식을 얻기 위해 박막성장이 이루어지는 동안 표면에서 발생하는 물리현상에 대해 고려한다. GaAs 박막 성장이 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 분자의 연속적인 부착과 이탈을 통해 이루어진다고 가정하자. GaAs 표면 위로 Ga 원자를 포함하고 있는 중간 물질인 MMGa 분자가 대류나 확산에 의해 이동한 후 표면에 부착(adsorption)되어 adsorption site가 된다. 부착된 MMGa 분자가 모두 Ga를 제공하여 GaAs 결정이 되는 것은 아니며 일부는 다시 떨어져 나가게 된다(desorption). 이를 고려하여 표면반응속도식을 쓰면

$$r_s = k_s^n \theta \quad (7)$$

와 같이 쓸 수 있다. 카버리지 인자(coverage factor) θ 는 분자의 표면 흡착 및 이탈과 관계가 있으며 전체 사이트 중 이미 부착된 사이트의 비로 정의한다. 표면에 부착되는 부착속도(adsorption rate)는 다음 식과 같이 기술할 수 있다.

$$r_{ad} = k_{ad} C_{MMGa} (1 - \theta) \quad (8)$$

한편 부착한 분자 중에서 이탈하는 분자의 비율은 아래의 이탈속도(desorption rate)로 나타낼 수 있다.

$$r_{de} = k_{de} \theta \quad (9)$$

정상상태에서는 부착과 이탈이 평형 상태에서 일어난다고 할 수 있으므로 $r_{ad} = r_{de}$ 와 같이 쓸 수 있다. 이 식으로부터 θ 는 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\theta = \frac{k_{ad} C_{MMGa}}{k_{de} + k_{ad} C_{MMGa}} \quad (10)$$

이제 식 (7)과 (10)으로부터

$$r_s = \frac{k_s^n K C_{MMGa}}{1 + K C_{MMGa}} \quad (11)$$

로 쓸 수 있다. 식 (11)로 주어지는 표면반응속도식은 Langmuir 모델⁽¹⁾로서 비선형 표면반응속도 모델 중 비교적 간단한 형태이므로 본 연구에서는 이 표면반응모델에 대해 우선 검토하였다.

위의 모델을 이용하여 이론적으로 박막 성장을 해석하는 경우 박막의 종류에 따른 K 값을 구하는 문제가 뒤따른다. SAG기법은 기판 위에 마스크를 이용하여 박막성장을 제한하여 일부 영역에서만 막을 성장시키는 방법으로 광전집적회로(OEIC)의 제조에 매우 유용하게 사용된다. 성장영역 사이의 거리가 $40 \mu\text{m}$ 이상인 wide stripe SAG기법은 표면반응에 대한 반응속도 데이터를 얻는데도 매우 유용하게 적용될 수 있다.^(16,17) 실험적으로 측정된 GRE(growth rate enhancement)와 확산 방정식을 통해 얻은 해의 형태를 비교함으로써 적절한

쌍의 k_s^n 값과 K 값을 찾을 수 있다. 저자가 속한 연구 그룹에서도 이를 이용하여 GaAs박막의 성장 과정에 대한 연구를 수행하고 그 결과를 여러 차례 발표한 바 있다. 이에 대한 자세한 방법과 결과는 본 연구의 범위를 벗어나므로 기존 문헌^(13,16,17)을 참고하기 바란다.

2.3 수치해석

화학종의 보존이나 비선형 표면 반응을 고려하여 반응기 규모에서 박막성장과정을 해석하는 것은 매우 어렵기 때문에 지배방정식의 해석에는 수치해석법(CFD)을 사용하였다. 반응기 내부의 전달 현상과 박막 성장 과정은 연속방정식, 운동량 방정식 및 에너지 방정식을 이용하여 그 현상을 기술할 수 있다. 또한 박막 성장 과정은 기체의 유동 과정에서 원료 물질의 분해와 결합과 같은 화학 반응이 발생하므로 각 화학종에 대한 보존 방정식이 요구되며 이 때 박막의 성장에 따른 기상 물질의 소멸로부터 박막의 성장률을 계산할 수 있다. 다음 식 (12)~(15)는 정상상태라고 가정할 경우 반응기 내의 전달 현상에 대한 지배방정식을 나타낸다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (12)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} \quad (13)$$

$$c_p \nabla \cdot (\rho \vec{v} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot \left(RT \sum_{i=1}^N \frac{D_i^T}{m_i} \nabla (\ln f_i) \right) \quad (14)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \frac{H_i}{m_i} \nabla \cdot \vec{j}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K H_i \nu_{ik} (R_k^s - R_{-k}^s)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \omega_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + m_i \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \nu_{ik} (R_k^s - R_{-k}^s) \quad (15)$$

위의 방정식을 풀기 위해서는 공정에 따른 적절한 경계조건이 필요하다. 반응기 벽면에서의 속도에 대해서는 집착조건을, 농도에 대해서는 불침투 조건을 사용하였으며 반응이 일어나는 내부 반응기의 표면에서는 앞 절에서 설명한 표면반응에 의해 박막이 성장하며 그에 해당하는 양의 MMGa 분자가 소비된다고 하였다. 원료기체가 수소에 희석되어 유입되는 반응기 입구에서는 속도와 원료의 질량분율을 아래 식에 의해 직접 부여하였다.

$$u_{in} = \frac{p_o}{T_o} \frac{T_{in}}{p_{in}} \frac{Q}{A_{in}} \quad (16)$$

$$\omega_i = \frac{p_i M_i}{\sum_{j=1}^N p_j M_j} \quad (17)$$

먼저 Fig. 1 과 같이 내부 덕트와 외부 배럴을 포함한 전체 반응기에 대해 복사 열전달을 포함하여 열전달 해석을 수행하였으며 그 결과를 이용하여 내부 반응기에 대해서만 화학반응을 해석하였다. 해석에 사용한 공정온도는 반응기 히터의 설정온도로서 해석에서는 서셉터의 온도가 히터의 온도와 동일하다고 가정하였다. Fig. 2 는 공정온도가 600°C일 때 내부 반응기 바닥 면의 중심에서 길이 방향으로의 온도 분포를 나타낸다. 유량이 증가함에 따라 대류에 의해 약간 낮아지지만 반응이 일어나는 영역에서는 대체로 균일함을 볼 수 있다. 그러나 200mm 이후에 서셉터가 없는 영역에서는 온도가 급격히 낮아지게 된다. 전체 반응기의 열전달 해석에서는 화학반응을 고려하지 않았는데 이는 화학반응이 전체 온도분포에 미치는 영향이 거의 없다고 가정할 수 있기 때문이다. 복사 열전달 해석에는 Discrete Transfer Radiation Model(DTRM)⁽¹⁸⁾을 적용하였다. 동일한 형태의 반응기 온도분포 해석에 대한 연구는 저자의 기존 연구⁽¹⁵⁾와 Mucciato 등의 연구⁽¹⁹⁾에 자세히 보고되어 있다.

각 화학종의 열전달 계수와 점성계수는 분자 운동학(kinetic theory)^(1,2)을 이용하여 계산하였으며 기체의 밀도는 이상기체 상태방정식을 이용하였다. Table 1 에 분자 운동학에 사용한 Lennard-Jones 패러미터와 분자량을 나타내었다. 기체 혼합물 역시 이상기체라고 가정하였으며 이 경우의 비열, 열전도 계수 및 점성계수는 혼합법칙을 적용하였다. 확산계수와 열 확산계수의 계산에는 분자 운동학을 적용하였다.

이상의 지배 방정식의 풀이에는 상용 전산유체역학 해석 프로그램인 FLUENT⁽²⁰⁾를 사용하였으며 압력과 속도의 연결에는 SIMPLE 알고리즘⁽²¹⁾을, 대류항의 차분에는 상류도식⁽²¹⁾을 적용하였다. Table 2 는 식 (1)~(3)에 나타낸 두 기상반응과 선형모델 표면반응에 대한 지수 앞자리인자와 활성화 에너지를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

식 (11)의 비선형 박막성장 모델을 이용하여 박막 성장을 해석하기 위해서는 공정온도에 따른 고유한 값의 (k_s^n , K)쌍이 필요하다. SAG 를 이용하여 박막을 성장시키면 마스크 위에서는 막 성장이 이루어지지 않기 때문에 기상 중에 MMGa 의 농

Table 1 Molecular weight and Lennard-Jones Force parameters for each species

Species	M[g/mole]	σ [Å]	ϵ/k [K]
AsH ₃	77.95	4.145	259.8
AsH	75.93	4.22	200
C ₄ H ₈	56.11	5.18	357
H ₂	2.02	2.92	38
CH ₄	16.04	3.76	148.6
GaH ₃	84.76	4.92	972
Ga(CH ₃) ₃	114.83	5.52	378
C ₄ H ₁₁ As	134.05	5.98	397

Table 2 Pre-exponential factors and activation energies for the reaction rate constants

Reaction	A	Ea (kJ/mol)
Eq. (1)	1.2×10^{15} (1/s)	197
Eq. (2)	5.32×10^{15} (1/s)	203
Eq. (3)	1.23×10^9 (m/s)	130

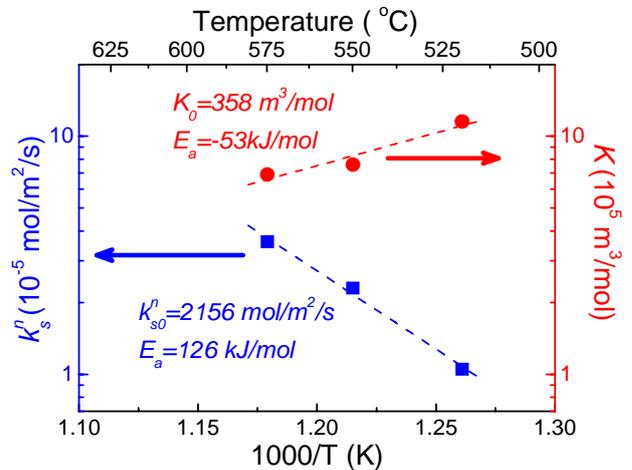


Fig. 4 Kinetic parameters for non-linear reaction model⁽²²⁾

도가 높아지고 농도 차에 의한 확산에 의해 마스크에 가까운 영역의 박막성장이 빠르게 이루어진다. 마스크가 없는 경우와 비교하여 박막성장이 빨라진 정도를 정량적으로 나타내어 GRE를 구할 수 있으며 k_s^n 와 K 값을 패러미터로 이용하여 실험결과와 비교함으로써 고유한 (k_s^n , K)값의 쌍을 구할 수 있다.^(13,16)

Fig. 4 는 520°C, 550°C 및 575°C에 대해 얻은

k_s^n 과 K 값을 그래프로 나타낸 것이다.⁽²²⁾ 실제 공정온도는 600°C 이상이지만 표면반응기구의 영향은 반응률속영역(kinetic limited regime)에서 주로 나타나기 때문에 공정온도보다 낮은 구간에서 값을 추출하였다. 이 데이터를 이용하여 k_s^n 값과 K 값을 Arrhenius 식의 형태로 쓰면

$$k_s^n = k_{s_0}^n \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) \quad (20)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right) \quad (21)$$

와 같이 쓸 수 있으며 $k_{s_0}^n=2156\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$, $Ea_1=126\text{kJ/mol}$, $K_0=358\text{m}^3/\text{mol}$, $Ea_2=-53\text{kJ/mol}$ 이 된다. Fig. 5는 공정온도 610°C에서 이 값을 이용하여 해석한 박막 성장률로서 비교를 위해 실험⁽²³⁾ 및 선형 모델의 결과와 함께 나타내었다. $x=150\text{mm}$ 정도까지의 중·상류영역에서는 선형모델을 사용한 결과와 거의 일치하는 것을 볼 수 있는데 이것은 박막성장이 물질전달에 의해 제한(mass transport limiting regime)되기 때문으로 GaAs박막 성장은 대부분의 공정온도에서 물질전달제한영역이라는 기존의 연구결과와 부합된다. $x=150\text{mm}$ 이후로 비선형 모델의 결과는 선형모델의 결과와 약간의 차이를 보이다가 기판의 온도가 급격히 낮아지면 200mm이후 큰 차이를 나타낸다. 기판의 온도가 낮아지면 박막성장은 물질전달이 아닌 표면 반응에 의해 제한(reaction rate limiting)되기 때문이다. 따라서 표면 반응에 대한 모델에 따라 낮은 온도 영역의 성장률은 큰 차이를 나타낸다.

선형 모델에 의한 성장률 곡선이 실험결과가 보여주는 성장률의 급격한 하락을 일정 정도 보여주는 반면 비선형 모델에 의한 결과는 이를 나타내지 못하고 연속적인 곡선으로 완만하게 감소한다. 따라서 이 영역에서는 측정된 반응속도보다 더 작은 반응속도가 사용되어야 한다는 것을 나타낸다. 이를 통해 MMGa 이외의 다른 물질이 반응에 영향을 주어서 반응속도를 낮추고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 고려한 반응에서는 식 (1)~(3)에서 알 수 있듯이 주요 생성물은 CH_4 와 C_4H_8 이다. Fig. 6에 나타낸 농도 분포를 살펴보면 200mm 이후에 생성물, 특히 C_4H_8 의 농도가 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 추후 반응의 생성물인 CH_4 나 C_4H_8 가 반응에 미치는 영향에 대해 연구할 필요가 있겠다. $x=50\text{mm}$ 부근의 상류지역이나 $x=150\text{mm}$ 이후의 하류지역에서 작은 값의 반응속도 상수가 사용되어야 한다는 것은 SAG 프로파일의 경우에도 나타난 바⁽²⁴⁾ 있다.

MMGa 이외의 다른 화학종의 영향에 의해 반응속도가 낮아지는 영향을 정량적으로 나타내기 위해 비선형 표면반응 상수 k_s^n 과 평형상수 K 의 값을 변화시키면서 필름성장률을 조사하여 보았다.

먼저 반응속도 상수 k_s^n 값의 활성화 에너지를 126 kJ/mol 에서 150 kJ/mol 까지 증가시켜 보았으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 활성화 에너지가 증가하면 반응속도 상수는 감소하기 때문에 해석결과는 140 kJ/mol 이상이 되면서 실험결과가 보여주는 하류에서의 급격한 감소를 나타내기 시작한다. 150 kJ/mol 에서는 반응속도가 너무 낮아서 상류영역에서 박막성장률이 지나치게 낮게 나타난다.

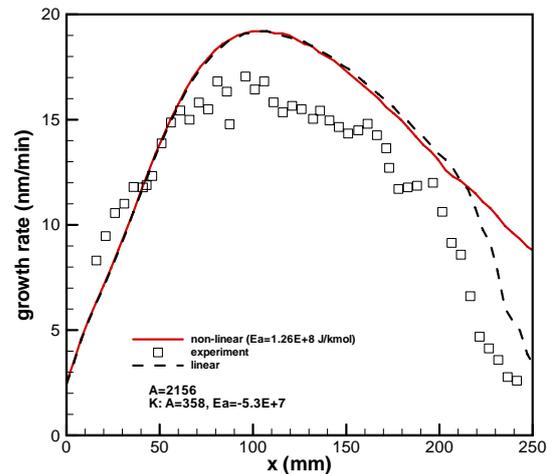


Fig. 5 Non-linear simulation results of the GaAs film growth with linear model and experimental results

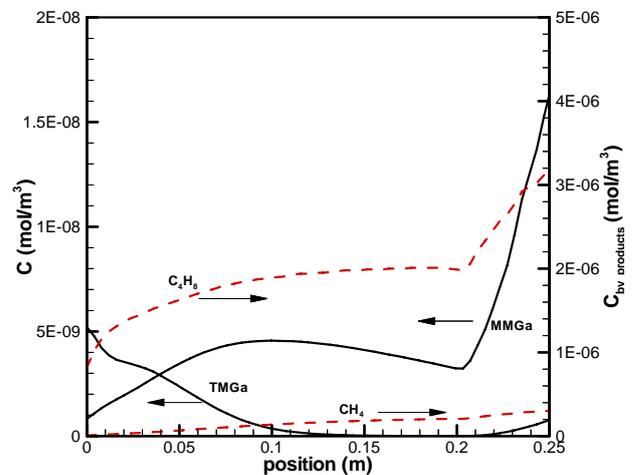


Fig. 6 The distribution of species concentration for the center line along the reactor flow direction

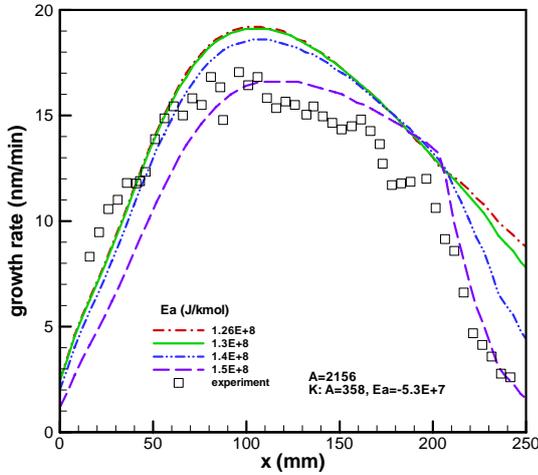


Fig. 7 Film growth rate profiles according to the variation of the activation energy of k_s^n

$x=50\text{mm}$ 이하의 입구영역에서는 활성화 에너지의 변화에도 불구하고 해석결과가 실험결과보다 낮게 나타난다. 이 영역에서는 유입된 TMGa 원료가 열 분해되기 시작하므로 MMGa의 농도는 낮은 반면 TMGa의 농도가 높은 영역이다. 이 영역에서는 TMGa가 박막성장에 기여하는 영향이 상대적으로 크기 때문으로 생각된다.

반응기 길이방향으로 $x=200\text{mm}$ 이후에 박막성장률이 급격히 감소하는 기울기를 비교해 볼 때 활성화에너지는 $140\sim 150\text{kJ/mol}$ 이 실험결과와 유사한 값을 나타낸다고 볼 수 있다. 575°C 에서 145kJ/mol 의 활성화 에너지를 사용한 비선형 반응 속도상수는 $k_s^n = 2.52 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ 로서 실험적으로 결정된 $3.58 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ 에 비해 상당히 낮은 값을 알 수 있다.

Fig. 8은 평형상수 K 의 활성화 에너지 변화에 따른 박막성장률을 나타낸 것이다. 이 때 반응 속도상수의 활성화 에너지는 140kJ/mol 로 하였다. 활성화 에너지가 작아질수록 K 의 값이 커지게 되며 그에 따라 표면에 부착하는 원자의 수가 늘어나서 반응속도는 높아지게 된다. 따라서 K 의 활성화 에너지가 작아지면 반응속도상수가 증가하는 것과 비슷한 결과를 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 박막성장률이 급격히 감소하는 부분의 기울기를 비교해 볼 때 $E_a = -45\text{kJ/mol}$ 이 실험과 잘 일치하는 결과를 나타내며 이 때 K 값은 $1.6 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$ 로서 실험적으로 결정된 $6.9 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$ 보다 작다.

K 값의 변화에 따른 반응물의 변화를 알아보기 위하여 활성화 에너지의 변화에 따른 MMGa 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 활성화 에너지가 감소하여 K 값이 증가함에 따라 k_{ad}/k_{de} 이 커지게

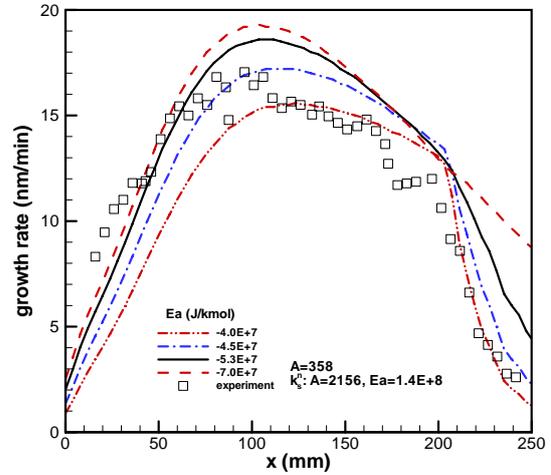


Fig. 8 Film growth rate profiles according to the variation of the activation energy of K

되어 기상 중의 MMGa의 소비량이 늘어나게 되므로 질량분율은 낮아지게 된다. 200mm 이후의 급격한 증가는 표면 반응속도가 낮아짐으로써 MMGa의 소비량이 낮아지기 때문이다.

Fig. 10은 낮은 온도에서의 박막성장에 대해 선형모델과 비선형 모델을 비교한 것이다. 반응상수의 페러미터는 하류에서의 급격한 감소를 나타낼 수 있도록 조정하였다. Fig. 11의 MMGa 질량분율과 함께 고려해보면 비선형 모델인 경우에 MMGa의 소비량이 적으며 그에 따라 박막성장률도 선형 모델보다 약간 낮게 나타난다. 그러나 온도가 낮은 하류로 갈수록 비선형 모델의 성장률이 커지게 되는데 이것은 선형모델이 Ga 원자의 부착과 이탈을 고려하지 않는데 비해 비선형 모델은 이 현상을 고려함으로써 나타내는 차이로 판단된다. 비선형 모델은 박막성장에 관여하는 원자의 부착과 이탈현상을 고려할 수 있으나 일반적인 공정온도 영역에서는 박막성장이 물질전달에 의해 제한되므로 선형모델과 큰 차이를 나타내지는 않음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 수평 반응기 내에서의 GaAs 박막성장에 대해 Langmuir isotherm에 의한 비선형 표면반응모델을 적용하여 박막성장률을 해석하였다. 비선형 반응식에 필요한 페러미터는 선택적 영역성장(SAG)기법을 이용한 실험 데이터를 이용하였으며 이 데이터를 이용한 수치해석 결과와 측정된 박막성장률 결과를 비교하여 박막성장에 미치는 다른 화학종의 영향을 예측하였다. 그 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

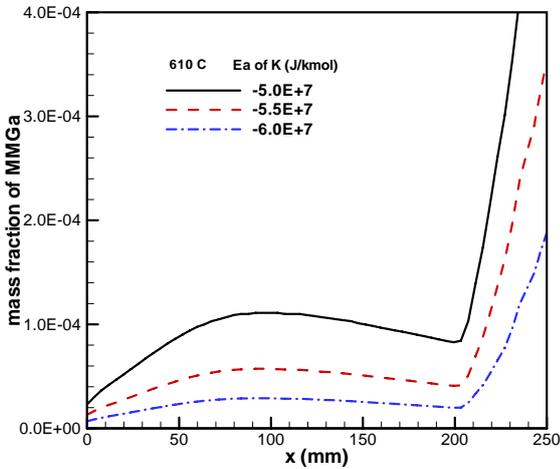


Fig. 9 Mass fraction of monomethylgallium with x according to the variation of the activation energy of the equilibrium constant

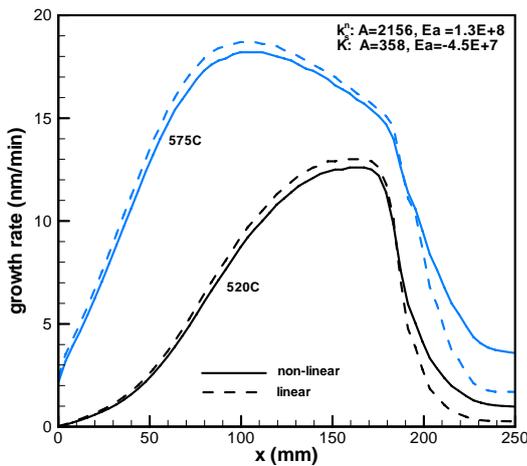


Fig. 10 Film growth rate at lower temperatures from both of the linear and non-linear surface reaction rate

(1) SAG 기법으로 측정된 비선형 모델 패러미터는 $x=200\text{mm}$ 이후의 온도가 낮은 영역에서 실험 결과에 비해 지나치게 높은 박막성장률을 나타낸다. 온도감소에 따라 낮아지는 박막성장률을 나타내기 위해서 조정한 활성화 에너지 145kJ/mol 은 비선형 반응속도상수 $2.52 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2/\text{s}$ 로서 SAG 실험으로 결정된 데이터를 이용한 $3.58 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2/\text{s}$ 에 비해 낮은 값을 나타내었다.

(2) 부착 평형상수 K 의 활성화 에너지가 감소하여 K 의 값이 커짐에 따라 박막성장률은 반응속도상수 k_s 이 증가하는 것과 유사한 결과를 나타내며 기상 중의 MMGa의 소비량이 늘어나게 된다.

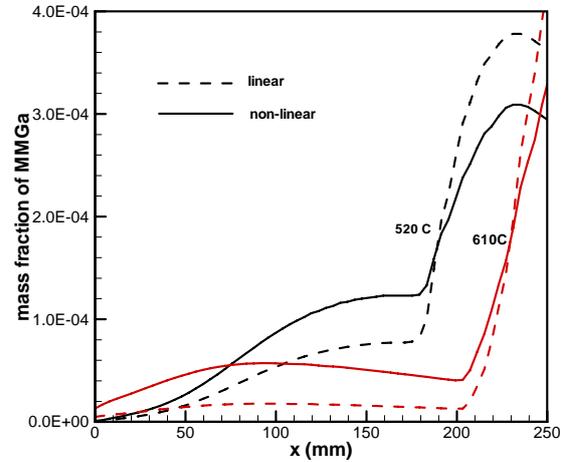


Fig. 11 MMGa concentration variations with flow direction at two different temperatures

(3) 비선형 모델은 온도가 낮은 영역에서 실제보다 높은 성장률을 예측함으로써 MMGa 이외의 다른 화학종이 표면반응에 관여하고 있다는 사실과 화학양론식에 의해 다른 화학종은 CH_4 나 C_4H_8 임을 예측할 수 있게 해 준다.

(4) 표면이 공정온도로 유지되는 범위에서는 박막성장이 물질전달에 의해 제한되므로 비선형 모델의 결과는 선형모델의 결과와 큰 차이가 나지 않는다.

후 기

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2006-521-D00071)

참고문헌

- (1) Stringfellow, G. B., 1999, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*, 2nd ed., Academic Press, San Diego.
- (2) Kleijn, C. R., 1995, Chemical Vapor Deposition Process, Chap. 4 in *Computational Modeling in Semiconductor Processing*, M. Meyyappan ed., Artech House, Boston.
- (3) Moffat, H. and Jensen, K. F., 1986, "Complex Flow Phenomena in MOCVD Reactors, I. Horizontal Reactors," *J. of Crystal Growth*, Vol. 77, pp. 108~119.
- (4) Visser, E. P., Kleijn, C. R., Govers, C. A. M., Hoogendoorn, C. J. and Giling, L. J. 1989, "Return Flows in Horizontal MOCVD Reactors Studied with the Use of TiO_2 Particle Injection and Numerical Calculations," *J. of Crystal Growth*, Vol. 94, pp. 929~946.

- (5) Ouazzani, J. and Rosenberger, F., 1990, "Three-Dimensional Modelling of Horizontal Chemical Vapor Deposition I. MOCVD at Atmospheric Pressure," *J. of Crystal Growth*, Vol. 100, pp. 454~576.
- (6) Kleijn, C. R., 2000, "Computational Modeling of Transport Phenomena and Detailed Chemistry in Chemical Vapor Deposition – a Benchmark Solution," *Thin Solid Films*, Vol. 365, pp. 294~306.
- (7) Tirtowidjojo, M. and Pollard, R., 1988, "Elementary Processes and Rate-Limiting Factors in MOVPE of GaAs," *J. of Crystal Growth*, Vol. 93, pp. 108~114.
- (8) Mountziaris, T. J. and Jensen, K. F., 1991, "Gas-Phase and Surface Reaction Mechanisms in MOCVD of GaAs with Trimethylgallium and Arsine," *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 138, pp. 2426~2438.
- (9) 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," *Applied Surface Science*, Vol. 117/118, pp. 746~752.
- (10) Oh, H. J., Sugiyama, M., Nakano, Y. and Shimogaki, Y., 204, "The Effect of Group V Precursors on Selective Area MOVPE of InP/GaAs-related Materials," *J. of Crystal Growth*, Vol. 261, pp. 419~426.
- (11) Shimogaki, Y., Oh, H. J., Sugiyama, M. and Nakano, Y., 2003, "Multiscale Analysis on the Compound Semiconductor Selective Area MOCVD Growth," 36th Fall Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, U3A06.
- (12) Im, Ik-Tae, Oh, Ho Jin, Sugiyama Masakazu, Nakano Yoshiyaki and Shimogaki Yukihiro 2004, "Fundamental Kinetics Determining Growth Rate Profiles of InP and GaAs in MOCVD with Horizontal Reactor," *J. of Crystal Growth*, Vol. 261, pp. 214~224.
- (13) Song, H., Im, I.-T., Sugiyama, M., Nakano, Y. and Shimogaki, Y. 2005, "Multi-scale Analysis of GaAs MOVPE Process by Using Wide-stripe Selective Area Growth and Computational Fluid Dynamics Simulation," *ECS Transactions*, Vol. 1, No. 2, pp. 113~120.
- (14) Im I.-T., Song, H., Sugiyama, M., Shimogaki, Y., Nakano, Y. and Kim, W.-S., 2006, "Computational Fluid Dynamics Study on the GaAs MOVPE Process for Multiscale Analysis," 13th *International Heat Transfer Conference*, Sydney Australia.
- (15) Im Ik-Tae, Choi, Nag Jung., Sugiyama Masakazu, Nakano Yoshiyaki, Shimogaki Yukihiro, Kim Byoung Ho, Kim Kwang-Sun, 2005, "Effect of Thermal Contact Resistance on Film Growth Rate in a Horizontal MOCVD Reactor," *Journal of the Mechanical Science and Technology*, Vol. 19, No. 6, pp. 1338~1346.
- (16) 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," *Jpn. J. Applied Physics*, Vol. 42, No. 10, pp. 6284~6291.
- (17) Gibbon, M., Stagg, J. P., Cureton, C. G., Thrush, E. J., Jones, C. J., Mallard, R. E., Prichard, R. E., Collis, N. and Chew, A., 1993, "Selective-area Low-pressure MOCVD of GaInAsP and Related Materials on Planar InP Substrates," *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 8, pp. 998~1010.
- (18) Siegel, R. and Howel, J. G., 1976, *Thermal Radiation Heat Transfer*, McGraw-Hill.
- (19) Mucciato, R. and 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.
- (20) Fluent is a Product of Fluent Inc., 10 Cavendish Court Lebanon, NH 03766 U.S.A.
- (21) Patankar, S. V., 1980, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, New York.
- (22) Song, Haizheng, Sugiyama Masakazu, Nakano Yoshiaki and Shimogaki Yukihiro 2007, "Nonlinear Kinetics of GaAs MOVPE Examined by Selective Area Growth Technique," *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 2, pp. H91~H96.
- (23) Feron, O., Sugiyama, M., Asawamethapant, W., Fukutachi, 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.
- (24) Song, Haizheng, Sugiyama, M. and Nakano Yoshiaki, Shimogaki Yukihiro, 2006, "Non-linear Surface Reaction Kinetics of GaAs MOVPE Explored by Selective Area Growth," *ECS Transactions*, Vol. 2, Issue 7, pp. 145~156.