

MOCVD 生长 GaN 材料的模拟*

郭文平 邵嘉平 罗毅 孙长征 郝智彪 韩彦军

(清华大学电子工程系 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 基于计算流体力学在三维空间中模拟了水平行星式金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 反应器生长 GaN 材料的流场、热场、反应物与生成物的分布以及材料生长速率等重要物理参数. 计算结果与同样条件下的实验结果吻合程度相当高, 表明化学反应机理和计算方法是可靠的, 能够以此来模拟和指导 GaN 基材料的 MOCVD 生长工艺. 研究并讨论了 GaN 的 MOCVD 生长中输入 / 比、进气口双束流上下比、总流量、反应室压力等工艺条件对局域 / 比的影响.

关键词: GaN; MOCVD; 计算流体力学; 模拟; 局域 / 比

PACC: 6855

中图分类号: TN304. 055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)04-0735-05

1 引言

GaN 基材料已经在高效率光电子器件和高温大功率电子器件方面获得了广泛的应用^[1~3]. 目前, 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 技术已经成为生长高质量 GaN 基材料与器件结构的最主要方法. GaN 材料的 MOCVD 生长通常需要在诸如高 / 比等不同普通 - 族化合物半导体材料的生长条件下进行, 同时生长机理也较为复杂. 因此, 材料研究人员需要对生长工艺进行模拟以便快速获得 GaN 基材料的 MOCVD 生长的流体力学、热传导、反应物与生成物的反应与运输属性等方面的信息, 以增加对 MOCVD 工艺的直观认识, 从而指导工艺过程与工艺参数的优化.

目前商用 MOCVD 设备不仅被大量用于 GaN 材料与器件的批量生产, 同时也被越来越多的研究机构用来进行 GaN 材料与器件的基础研究与应用开发. 虽然世界上几个 MOCVD 设备的主要供应商均发表了一些研究论文, 报道各自类型的 MOCVD 的 GaN 生长工艺的数值模拟结果^[4~8], 但给出的结果都较粗略, 没有根据研究的需要来改变各种参数,

例如工艺参数变化对局域 / 比的影响. 因此, 很有必要利用计算流体力学 (CFD) 方法来模拟商用 MOCVD 系统在各种工艺条件下生长 GaN 材料的结果.

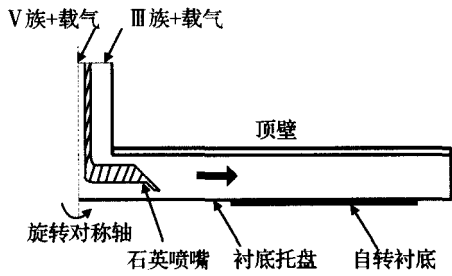
本论文将在三维空间中模拟德国 AIXTRON 公司生产的 AIX2000HT 型行星式水平 MOCVD 反应器生长 GaN 材料的流场、热场、反应物与生成物的分布以及材料生长速率等重要物理参数. 同时, 论文还将研究 GaN 的 MOCVD 生长中输入 / 比、进气口双束流上下比、总流量、反应室压力等工艺条件对局域 / 比的影响.

2 基本模型

本文研究的 AIX2000HT 型行星式水平 MOCVD 反应器的基本结构如图 1 所示. 金属有机物 (MO) 和载气从位于反应室中部的喷嘴 (Nozzle) 上方注入, 族氢化物 (Hydride) 和载气从 Nozzle 的下方贴着衬底托盘 (Susceptor) 注入反应室.

根据流体力学理论, 反应室中的 CFD 模型为一组耦合偏微分方程. 这些方程分别描述反应室中气体的质量、动量、能量以及混合物中各反应物和生成

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2001AA313130, 2001AA312190), 国家重点基础研究发展计划 (批准号: TG2000036601) 和国家自然科学基金 (批准号: 60244001) 资助项目

图 1 AIX2000HT 型 MOCVD 反应室结构剖面图^[9]Fig. 1 Schematic diagram of AIX2000HT MOCVD reactor^[9]

物的运输. 其具体方程形式如下^[10]:

质量方程:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

动量方程:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\mu}(\nabla \mathbf{v}) + \mathbf{g} \quad (2)$$

能量方程:

$$C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (3)$$

反应物与生成物的运输方程:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i \quad (4)$$

其中 ρ , \mathbf{v} 和 p 分别为反应室中气体的密度、速度矢量和压强; $\boldsymbol{\mu}$ 和 C_p 分别为气体分子的粘滞系数和热容; \mathbf{g} 为重力加速度矢量; k 为导热系数; \mathbf{v}_i 为第 i 种反应物或生成物的质量分量; R_i 和 \mathbf{J}_i 分别为第 i 种反应物或生成物的反应速率和扩散通量 (Diffusion flux). 反应速率 R_i 与反应物浓度以及该反应的速率常数 k 有关, 其中 k 可以表示为:

$$k = k_0 T e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

其中 R 为气体常数; T 为温度; k_0 , E_a 以及 E_a 与具体的反应有关.

扩散通量 \mathbf{J}_i 包括完全多组分扩散 (full multi-component diffusion) 和热扩散 (thermal diffusion) 两部分, 表达式如下:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{M_j}{M} D_{ij} (\nabla_j \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j \frac{\nabla M}{M}) - D_i^T \frac{\nabla T}{T} \quad (6)$$

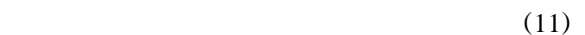
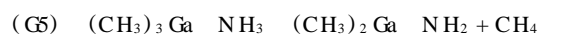
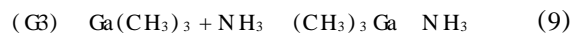
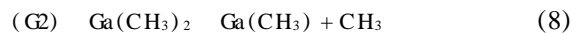
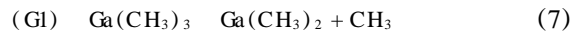
上式中前一项为完全多组分扩散分量, 后一项为热扩散分量. 其中 D_{ij} 为反应物或生成物之间的互扩散系数, 是各反应物和生成物之间相互扩散速率的表示, D_i^T 为第 i 种反应物或生成物的热扩散系数, 是反应物或生成物在热浮力作用下的扩散速率表示, M_i 为第 i 种反应物或生成物的分子质量.

为了评估模拟结果的准确性, 我们进行了相同

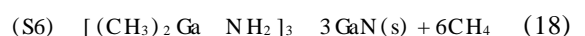
工艺条件下的 GaN 外延生长对比实验. 在本文的对比生长实验中, NH_3 和 TMGa (三甲基镓) 分别作为 GaN 生长的 N 源和 Ga 源, H_2 作为载气. 反应室衬底托盘的温度固定在 1323 K 并且以 10r/min 的速度旋转, 反应室顶壁的温度固定在 623 K, TMGa 的流量固定在 $150 \mu\text{mol}/\text{min}$. 所有这些工艺条件均与模拟中的工艺条件一致, 以保证模拟结果与实验结果的可比性.

其化学反应机理可以表示为以下的各气相反应方程和表面沉积反应方程^[11]:

(1) 气相反应



(2) 表面沉积反应



其中反应式前括号里的符号为反应编号. 各气相反应中的反应常数和激活能如表 1 所示.

表 1 气相反应中与反应速率常数相关的参数值

Table 1 Parameters related to rate constant in gas-phase reactions

| 反应编号 | $k / ((\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | $E_a / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | |
|------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---|
| G1 | 3.5×10^{15} | 59.5 | 0 |
| G2 | 8.7×10^7 | 35.4 | 0 |
| G3 | Coll. | 0 | 0 |
| G4 | 1×10^{14} | 18.5 | 0 |
| G5 | 1×10^{14} | 49 | 0 |
| G6 | Coll. | 0 | 0 |

3 计算结果

基于上述反应室结构和化学反应机理, 我们模

拟了反应室压力为 2×10^4 Pa,总流量为 15/ slm 条件下用 H_2 作载气生长 GaN 材料的结果. 图 2(a), (b) 所示为反应室内部的流场和热场分布图. 图 3 所示为 GaN 在衬底基座上的生长速率曲线.

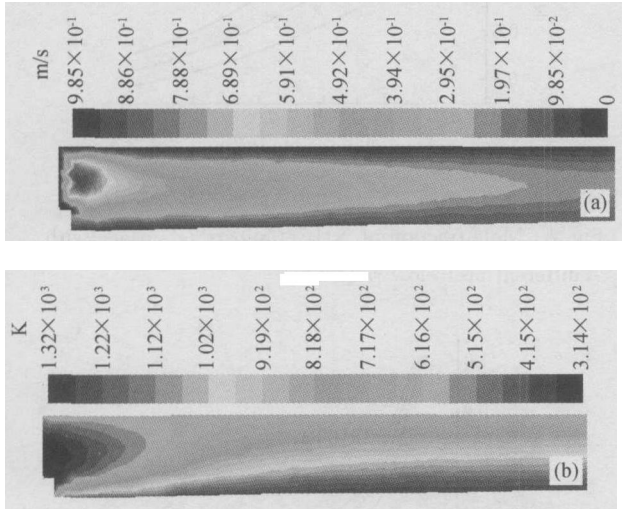


图 2 (a) 反应室气流速度剖面图;(b) 反应室温度分布剖面图
Fig.2 (a) Distribution of gas-velocity in the reactor;
(b) Distribution of temperature in the reactor

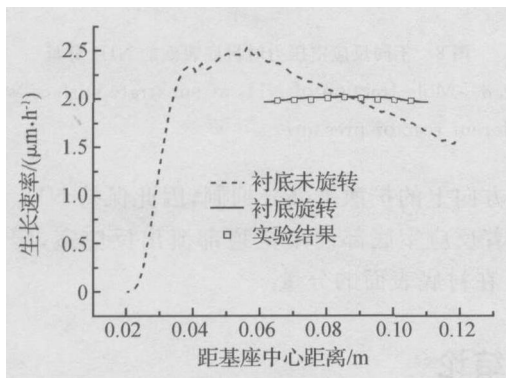


图 3 数值模拟和实验测得的 GaN 生长速率曲线
Fig.3 Simulated and measured growth-rate profiles of GaN

从模拟结果看,计算所得和实验测得的增长速率符合程度非常高,同时,当反应室压力变化到 3×10^4 Pa 时,实验测得的反应速率下降为 $1.7 \mu\text{m/h}$ 左右,也与模拟结果符合的非常好,如图 4 所示. 结果表明,本文中所使用的反应机理和计算方法是可靠的,可以用于模拟和具体指导 GaN 基材料的 MOCVD 生长工艺.

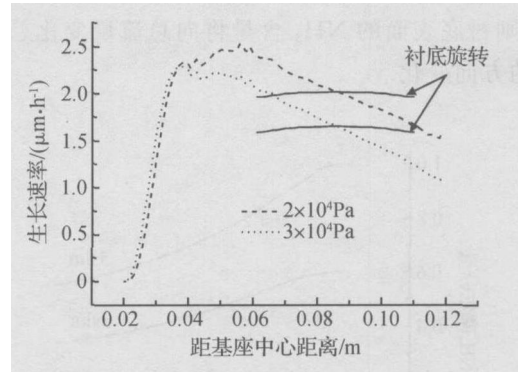


图 4 改变反应室压强对生长速率的影响
Fig.4 Effect of reactor pressure on growth-rate

4 衬底表面 NH_3 分量

在 GaN 基材料的 MOCVD 生长工艺中, γ 比是影响晶体质量的一个很重要的参数. 值得注意的是,由于 MO 和 Hydride 在反应室内部将会发生运输,故衬底表面附近的 γ 比(局域 γ 比)不同于反应室入口处的 γ 比(输入 γ 比). 因此,有必要研究各种不同工艺条件下衬底表面 NH_3 分量的变化. 一般来说, GaN 基材料的 MOCVD 生长工艺条件主要包括以下几个参数: NH_3 流量(即输入 γ 比)、气体总流量、气体上下比(即 MO 支路总流量与 Hydride 支路总流量之比)和反应室压力等.

首先看 NH_3 的流量对衬底表面 NH_3 分量的影响. 由于 $TMGa$ 的通入量是固定的,因此 NH_3 的流量变化反映了输入 γ 比的变化. 在此实验中,保持 MO 支路和 Hydride 支路的流量分别为 10slm 和 5slm,反应室压力为 3×10^4 Pa,载气为 H_2 ,通过在 Hydride 支路中用 NH_3 取代载气从而改变 NH_3 的流量. 其对衬底表面的 NH_3 分量的影响如图 5 所示.

从图 5 中可以看出,增加 NH_3 的输入量基本可以成比例地提高衬底表面的 NH_3 分量. 若改变气体的总流量,并且 MO, Hydride 支路以及 NH_3 的流量均以总流量的变化比例进行相应的改变(即保持上下比以及 NH_3 在气体中的分量不变),衬底表面 NH_3 分量变化如图 6 所示. 图中结果显示,在此条件下衬底表面的 NH_3 分量基本保持不变. 因此,工艺中改变气体的总流量时,若要保持衬底表面的 NH_3 分量不变,则必须等比例改变 NH_3 的输入流量. 若保持 NH_3 的流量不变而改变反应室的总流

量,则衬底表面的 NH_3 含量将向总流量变化趋势相反的方向变化.

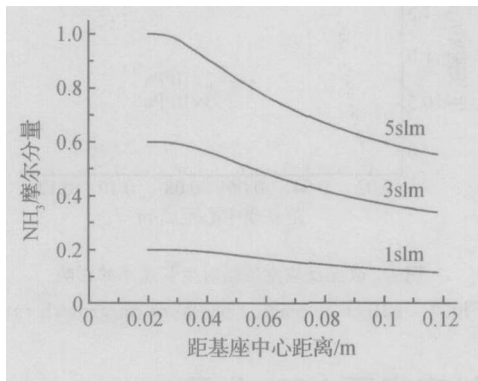


图 5 不同 NH_3 流量时衬底表面的 NH_3 分量

Fig. 5 Mole-fraction of NH_3 at substrate surface with different NH_3 flow-rate

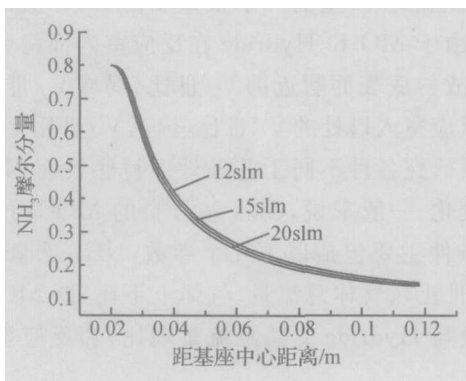


图 6 不同气体总流量时衬底表面的 NH_3 分量

Fig. 6 Mole-fraction of NH_3 at substrate surface with different total-flow-rate

若保持反应室的总流量以及 NH_3 流量不变,仅仅改变 MO 和 Hydride 两支路载气的量,即改变输入气流上下比,衬底表面的 NH_3 分量变化如图 7 所示.从图中可以看出,在输入 NH_3 流量保持不变的情况下,由于上下比的变化而使得衬底表面的 NH_3 分量发生显著变化.同时,增加上下比能够增强 GaN 生长工艺中的双束流^[12] (two flow) 效果,即上束流(MO 与载气)将下束流(Hydride 与载气)推向衬底表面.因此,上下比的增加有利于增加衬底表面的 NH_3 分量,从而提高 InGaIn 材料的生长质量以及其中的 In 组分.

如果只改变反应室压力并保持其他工艺条件不变,其模拟结果如图 8 所示.结果显示,降低反应室压力时,有利于提高衬底表面的 NH_3 分量.这是由于反应室压力较低时,气体流速加快,各气体成分在

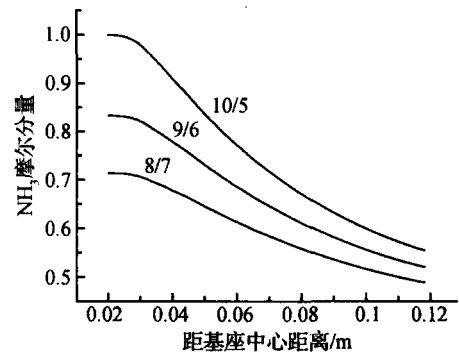


图 7 不同上下比时衬底表面的 NH_3 分量

Fig. 7 Mole-fraction of NH_3 at substrate surface with different up-to-low ratio

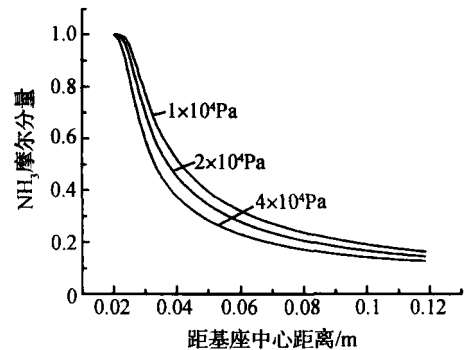


图 8 不同反应室压力时衬底表面的 NH_3 分量

Fig. 8 Mole-fraction of NH_3 at substrate surface with different reactor pressure

垂直方向上的扩散被部分抑制,因此保持 NH_3 更多地贴着反应室底部而不是顶部流出反应室,增加了 NH_3 在衬底表面的分量.

5 结论

本文在三维空间中模拟了 AIX2000HT 型行星式水平 MOCVD 反应室生长 GaN 材料的流场、热场、反应物与生成物的分布以及材料生长速率等重要物理参数,并且计算结果与实验结果的吻合程度非常高.发现在增加输入 NH_3 流量,增加进气口双束流上下比,减小反应室总流量,减小反应室压力等条件下均能有效增加衬底表面的 NH_3 分量.

致谢 本论文的工作得到了清华大学工程力学系符松教授及陈海昕博士的大力指导,在此向他们衷心地表示感谢!

参考文献

- [1] Nakamura S, Senoh N, Iwasa N, et al. High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting-diodes with quantum-well structures. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34(7A): L797
- [2] Pearton S J, Ren F, Zhang A P, et al. Fabrication and performance of GaN electronic devices. *Mater Sci Eng*, 2000, R30: 55
- [3] Liang Chunguang, Zhang Ji. GaN ——The dawn of the third-generation semiconductors. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(2): 89 (in Chinese) [梁春广, 张冀. GaN ——第三代半导体的曙光. *半导体学报*, 1999, 20(2): 89]
- [4] Pawlowski R P, Theodoropoulos C, Salinger A G, et al. Fundamental models of the metalorganic vapor-phase epitaxy of gallium nitride and their use in reactor design. *J Cryst Growth*, 2000, 221: 622
- [5] Kadinski L, Merai V, Parikh A, et al. Computational analysis of GaN/ InGaN deposition in MOCVD vertical rotating disk reactors. *J Cryst Growth*, 2004, 261(2/3): 175
- [6] Mazaev K M, Lobanova A V, Yakovlev E V, et al. Modeling and experimental analysis of AlGaIn MOVPE in commercial vertical high-speed rotating-disk reactors. *J Cryst Growth*, 2004, 261(2/3): 190
- [7] Yakovlev E V, Talalaev R A, Makarov Y N, et al. Deposition behavior of GaN in AIX 200/4 RF-S horizontal reactor. *J Cryst Growth*, 2004, 261(2/3): 182
- [8] Dauelsberg M, Hardtdegen H, Kadinski L, et al. Modeling and experimental verification of deposition behavior during AlGaAs growth: a comparison for the carrier gases N₂ and H₂. *J Cryst Growth*, 2001, 223(1/2): 21
- [9] Talalaev R A, Yakovlev E V, Karpov Y S, et al. Modeling of InGaIn MOVPE in AIX 200 Reactor and AIX 2000 HT Planetary Reactor. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductors Research*, 1999, 4: 5
- [10] Shin C Y, Baek B J, Lee C R, et al. Numerical analysis for the growth of GaN layer in MOCVD reactor. *J Cryst Growth*, 2003, 247(3/4): 301
- [11] Theodoropoulos C, Mountziaris T J, Moffat H K, et al. Design of gas inlets for the growth of gallium nitride by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2000, 217(1/2): 65
- [12] Nakamura S, Fasol G. *The blue laser diode*. Berlin: Springer, 1997: 36

MOCVD Process Simulation of GaN*

Guo Wenping, Shao Jiaping, Luo Yi, Sun Changzheng, Hao Zhibiao, and Han Yanjun

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Flow patterns, spatial distribution of temperature and chemical species, and growth rates during growth processes of GaN in planetary metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) reactor are simulated three-dimensionally based on computational fluid dynamics theory. The simulated results agree well with experimental data. Then, the effects of input / ratio, total flow rate, up-to-low ratio of two-flow at the gas inlets, and reactor pressure on local / ratio are studied in MOCVD processes of GaN.

Key words: GaN; MOCVD; computational fluid dynamics; local / ratio

PACC: 6855

Article ID: 0253-4177(2005)04-0735-05

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (Nos. 2001AA313130, 2001AA312190), State Key Development Program for Basic Research of China (No. TG2000036601), and National Natural Science Foundation of China (Nos. 60244001, 60290084)