

PRACE

ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

**MODELOWANIE PROCESU EPITAKSJI
Z FAZY GAZOWEJ**

1985

Zeszyt 15

<http://rain.org.pl>

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Jacek KOREC

MODELOWANIE PROCESU EPITAKSJII Z FAZY GAZOWEJ

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. MIECZYŚLAW FRĄCKI
Redaktor zeszytu: dr inż. ELŻBIETA NOSSARZEWSKA – ORŁCWSKA
Współpraca: ROMAN KOZŁOWSKI
Sekretarz redakcji: dr inż. ŁUKASZ KACZYŃSKI

Adres Redakcji:

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

Wszelkie prawa zastrzeżone
PL ISSN 0209 – 0066

Od redakcji

Zeszyt 15 PRAC ITME zawiera rozprawę habilitacyjną autora złożoną na Wydziale Elektroniki Politechniki Warszawskiej.

Dr inż. Jacek Korec przygotował ją w 1980 roku, będąc pracownikiem Zakładu Epitaksji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Drukowany tekst został przejrany przez autora, nieznacznie skrócony i uzupełniony w 1984 roku.

Obecne miejsce pracy autora: Institut für Halbleitertechnik der RWTH, 5100 Aachen, Republika Federalna Niemiec.

Jacek KOREC - "Modelowanie procesu epitaksji z fazy gazowej"

Praca dotyczy modelowania reaktywnego procesu wzrostu warstw krystalicznych z fazy gazowej /CVD/. W części pierwszej omówiono cechy charakterystyczne procesu CVD, przedstawiono w sposób syntetyczny spotykane w literaturze metody modelowania mające na celu opisanie kinetyki procesu oraz przedyskutowano ich wady i zalety. W części drugiej przedstawiono opracowany przez autora stacjonarny model procesu CVD prowadzonego w przepływowym układzie otwartym. Model ten pozwala na opisanie zależności szybkości wzrostu warstwy od parametrów technologicznych procesu wzorem analitycznym, który umożliwia dużą dokładność obliczeń konieczną dla ewentualnej automatyzacji procesu. Weryfikacja doświadczalna zaproponowanego modelu przedstawiona jest w trzeciej części pracy

Jacek KOREC - "The modeling of the CVD epitaxial process"

The work concerns the modeling of the process of chemical vapour deposition /CVD/. In the first part, a general description of the CVD process is presented and the theoretical approaches describing the process kinetics are critically discussed. A new stationary-state model of the CVD process in an open-flow system is proposed in the second part of the paper. The model leads to an analytical description of the growth rate dependence on the process technological parameters. As shown in the third part of the paper, a very good quantitative agreement between the calculations and the experiment can be obtained. It allows to make use of the proposed approach as a software in the process automatization.

Яцек КОРЕЦ - "Моделирование процесса эпитаксии из газовой фазы"

Рассмотрено моделирование реактивного процесса роста кристаллических слоев из газовой фазы (CVD). В первой части представлены характеристические черты процесса CVD и проделан критический литературный обзор методов моделирования, описывающих кинетику процесса CVD, происходящего в открытой проточной системе. Эта модель позволяет описать аналитической формулой зависимость скорости роста слоя от технологических параметров. Формула обеспечивает большую точность расчётов, необходимую для проведения автоматизации процессов. Экспериментальная верификация предложенной модели находится в третьей части.

Proces epitaksji z fazy gazowej stanowi przypadek szczególny procesu CVD /Chemical Vapour Deposition/. Proces epitaksji polega na naniesieniu cienkiej warstwy monokryształu na krystaliczne podłoże. Znalazł on powszechne zastosowanie w technologii przyrządów półprzewodnikowych, w której epitaksjalne warstwy takich materiałów jak Si oraz $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ decydują o właściwościach i jakości wytwarzanych elementów.

Wymagania stawiane półprzewodnikowym warstwom epitaksjalnym są coraz wyższe i zmuszają technologów do optymalizacji parametrów procesu epitaksji oraz do stosowania zautomatyzowanych urządzeń technologicznych. Ten kierunek rozwoju technologii jest uwarunkowany opracowaniem odpowiednich modeli teoretycznych, które muszą być słuszne dla całego stosowanego zakresu parametrów technologicznych procesu oraz muszą opisywać badane zależności z dużą dokładnością.

W części pierwszej niniejszej pracy omówiono cechy charakterystyczne procesu CVD oraz przedstawiono w sposób syntetyczny spotykane w literaturze metody modelowania, mające na celu opisanie kinetyki procesu. Znane dotychczas modele procesu epitaksji nie mogą być wykorzystywane do analitycznej optymalizacji tego procesu, gdyż nie spełniają wymienionych powyżej wymagań. Szczególne trudności występują przy opracowywaniu modelu procesu epitaksji, w którym szybkość wzrostu osadzonej warstwy limitowana jest kinetyką procesów powierzchniowych, a zwłaszcza gdy występująca reakcja chemiczna nie jest pierwszego rzędu. Trudności te usuwa zaproponowana przez autora metoda modelowania procesu CVD grafem przepływu masy.

W części drugiej niniejszej pracy przedstawiono opracowany przez autora stacjonarny model procesu CVD prowadzonego w przepływowym układzie otwartym. Model ten pozwala na opisanie zależności szybkości wzrostu warstwy od parametrów technologicznych procesu wzorem analitycznym.

W części trzeciej przedstawiono weryfikację doświadczalną modelu dla przypadków szczególnych procesu CVD takich jak: osadzanie krzemu polikrystalicznego, trawienie krzemu gazowym HCl, epitaksja $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ oraz epitaksja krzemu z SiCl_4 . Przedstawiono również przykład zastosowania modelu do optymalizacji parametrów procesu epitaksji krzemu przeprowadzonej pod kątem otrzymywania skokowych złączeń epitaksjalnych.

CZĘŚĆ I: PRZEGLĄD STANU WIEDZY

	Str.
1. Charakterystyka ogólna procesu CVD	6
1.1. Ograniczenia termodynamiczne	7
1.2. Ograniczenia kinetyczne	9
2. Obliczenia termodynamiczne	12
2.1. Uwzględnienie dyfuzyjnej bariery kinetycznej	15
2.1.1. Uwzględnienie termodyfuzji	18
2.2. Nadmiar entalpii swobodnej osadzanego produktu	20
3. Modele opisujące kinetykę wzrostu warstw	24
3.1. Obszar dyfuzyjny	25
3.2. Obszar kinetyczny	27
3.2.1. Model Langmuira - Hinshelwooda	29
3.2.2. Model Rideala	30
3.2.3. Testowanie modeli kinetycznych	31
3.3. Obszar przejściowy opisany liczbą N_{CVD}	32

1. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA PROCESU CVD

Proces CVD /Chemical Vapour Deposition/ służy do otrzymywania skondensowanej warstwy fazy stałej naniesionej na odpowiednio dobrane podłoże. Skrót CVD oznacza reaktywne nanoszenie z fazy pary, co podkreśla potrzebę wykorzystania reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy gazowymi reagentami dla osadzania warstwy ciała stałego. Siłą napędową procesu jest nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału, konieczny dla pokonania szeregu barier kinetycznych, takich jak dyfuzja reagentów do powierzchni podłoża, reakcja chemiczna i inne procesy powierzchniowe.

Cienkie warstwy ciała stałego mogą być nanoszone różnymi metodami jak: wzrost z roztworu, z fazy ciekłej, z wiązki molekularnej oraz z fazy pary. Przegląd metod osadzania cienkich warstw został przedstawiony w kilku pracach [1-8]. Pewną odmianą procesu CVD jest proces, w którym źródło osadzanego materiału jest w fazie stałej. W wyniku reakcji chemicznej materiału będącego źródłem z gazowym czynnikiem transportującym powstają lotne związki, które są transportowane przez gaz nośny do obszaru wzrostu. W obszarze tym, w warunkach termodynamicznych wywołujących odwrotną reakcję chemiczną, jest wytwarzany osadzany na podłożu materiał. Tak więc, proces transportu chemicznego wymaga obecności zarówno źródła materiału w postaci fazy stałej, jak i gazowych reagentów, podczas gdy pozostałe procesy CVD wykorzystują jedynie gazowe reagenty stabilne w temperaturze pokojowej.

Praca niniejsza jest poświęcona procesowi CVD prowadzonemu w przepływowym układzie otwartym. Układ przepływowy otwarty ma szereg zalet technologicznych. Układ ten pracuje zazwyczaj pod ciśnieniem atmosferycznym przy dużym nadmiarze gazu nośnego, który może być obojętny lub reaktywny. Ciśnienia cząstkowe reagentów są łatwo sterowane zewnętrznie poprzez regulację ich przepływów oraz przepływu gazu nośnego. Reagenty te są dostarczane w sposób ciągły do obszaru wzrostu utrzymując żądane, ponadrównowagowe ciśnienia cząstkowe, zapewniające wymagany nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału. Konstrukcja komory reakcyjnej zapewnia minimalne rozrzuty parametrów nanoszonych warstw oraz dużą wydajność procesu w sensie dużej liczby płytek używanych do jednego załadunku. Stężenie domieszki w komorze reakcyjnej, jako jednego z gazowych reagentów, może być w sposób kontrolowany zmieniane podczas procesu. Pozwala to na nanoszenie warstw o stopniowanym składzie chemicznym lub rezystywności oraz na otrzymywanie wielowarstwowych struktur epitaksjalnych. Powierzchnia podłoża może być "in situ" przygotowana do procesu nanoszenia warstwy poprzez dodanie do gazu nośnego czynnika polerująco-trawiącego powierzchnię podłoża, w tej samej komorze reakcyjnej, bezpośrednio przed

procesem CVD. Proces nanoszenia warstwy jest prowadzony tylko w optymalnej temperaturze wzrostu, gdyż ciśnienia cząstkowe reagentów mogą być w dowolnym momencie zredukowane do zera i naniesiona warstwa jest studzona do temperatury pokojowej w atmosferze gazu nośnego. Zapewnia to dobrą jakość powierzchni warstw oraz łatwą kontrolę ich grubości.

Poza szerokim zastosowaniem praktycznym proces CVD jest niezwykle interesujący z punktu widzenia badań podstawowych. Większość przejść fazowych wymaga zarodkowania, a następnie dyfuzyjnego dostarczenia materiału. W procesie CVD jest wymagane dodatkowo wystąpienie reakcji chemicznej w celu wytworzenia na międzypowierzchni pożądanego produktu. Nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału oraz rodzaj podłoża określają czy wzrost jest zabroniony, czy też rośnie warstwa amorficzna, polikrystaliczna lub monokrystaliczna. Struktura krystaliczna nanoszonej warstwy oraz stopień jej domieszkowania w funkcji parametrów procesu stanowią pole do rozwoju teorii procesu CVD ważnej nie tylko dla epitaksji, lecz również dla katalizy, selektywnej adsorpcji oraz nawet reakcji enzymatycznych.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat, największy postęp w pracach teoretycznych, jak również i w technologii, został wykonany w dziedzinie epitaksji krzemu z fazy gazowej. Z tego też względu analiza procesu CVD na przykładzie epitaksji krzemu stanowi doskonałą bazę dla analizy bardziej skomplikowanych układów [5, 6].

1.1. Ograniczenia termodynamiczne

Wybór rodzaju reakcji chemicznej dla danego procesu CVD ograniczony jest takimi czynnikami jak, możliwość odpowiedniego oczyszczenia wejściowych reagentów i dostosowania ich do istniejącej aparatury technologicznej, uwzględnienie reaktywności chemicznej podłoża oraz termodynamika procesu. Obliczenia termodynamiczne są konieczne, nie tylko dla określenia optymalnych warunków wzrostu warstwy, lecz również dla odpowiedniego zaprojektowania urządzenia do epitaksji. Wpływ typu reakcji chemicznej na wybór odpowiedniej konstrukcji urządzenia został omówiony przez Shawa w pracy [4].

Proces o ujemnej entalpii reakcji chemicznej, zdefiniowanej jako:

$$\Delta H = R T^2 \frac{d \ln K}{d T} \quad /1.1/$$

osiąga tym szybciej stan równowagi, im niższa jest temperatura procesu. Dla takiego procesu odpowiednia jest komora reakcyjna grzana oporowo, której ściany mają wyższą temperaturę niż temperatura podłoża umieszczonych w jej wnętrzu. Z powyższych względów jest zalecane dla tego procesu stosowanie reaktora grzanego oporowo, aby uniknąć

nadmiernego osadzania się materiału na ścianach komory reakcyjnej.

Gorące ściany reaktora są często źródłem zanieczyszczeń wbudowujących się do osadzonej warstwy epitaksjalnej. Ponadto wysoka temperatura ścian zwiększa ich reaktywność chemiczną, co często przyspiesza ich zużycie. Niedogodności te mogą być ominięte poprzez zastosowanie reaktora o grzaniu indukcyjnym, w którym do wysokiej temperatury nagrzewany jest jedynie grzejnik wraz z leżącymi na nim podłożami, a którego ściany pozostają stosunkowo chłodne.

Niezwykle istotnym parametrem termodynamicznym procesu CVD jest nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału na granicy faz, zdefiniowany w p. 2.2, którego sposób obliczania dla układów wieloskładnikowych zaproponował Riedl [9]. Nadmiar ten, nazywany inaczej gradientem potencjału termodynamicznego, jest siłą napędową zarówno procesów dyfuzji, adsorpcji, reakcji chemicznych, nukleacji oraz narastania fazy krystalicznej, jak i powstawania defektów krystalicznych w nanoszonych warstwach. Wielkość występującego nadmiaru entalpii swobodnej jest zasadniczo różna w procesach nanoszenia monokrystalicznych warstw epitaksjalnych, warstw polikrystalicznych oraz warstw amorficznych. Gdy jakość struktury krystalicznej nanoszonych warstw nie jest istotna, proces CVD jest prowadzony przy dużym nadmiarze entalpii swobodnej osadzanego materiału, aby uzyskać równomierne pokrycie podłoża przy maksymalnej szybkości osadzania. Z drugiej strony, przy wzroście epitaksjalnym, dąży się do zapewnienia minimalnego nadmiaru entalpii swobodnej przy zachowaniu rozsądnej szybkości wzrostu. Uzyskuje się to poprzez wzrost warstwy epitaksjalnej w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej.

Nadmiar entalpii swobodnej, konieczny dla prowadzenia procesu wzrostu warstwy, zależy od rodzaju występującego zarodkowania. Dla zarodkowania na całkowicie obcej powierzchni potrzebny jest podobny nadmiar entalpii swobodnej jak dla zarodkowania homogenicznego w fazie gazowej. Doświadczalnie określono, że nadmiar entalpii swobodnej potrzebny do nukleacji krzemu może być uszeregowany w sposób wzrastający w zależności od rodzaju powierzchni [6]: krzemowa płytka ze stopniami ujawnionymi na powierzchni wskutek dezorientacji podłoża < krzemowe podłoże o dokładnej orientacji krystalograficznej < azotek krzemu < tlenek krzemu < zarodkowanie homogeniczne. Zależności te są praktycznie wykorzystywane w procesie selektywnej epitaksji krzemu [6], gdzie stosuje się taką gazową mieszaninę reaktywną, która zapobiega powstawaniu zarodków na masce dielektrycznej zasłaniającej część powierzchni podłoża i jednocześnie umożliwia wzrost epitaksjalnej warstwy krzemu w odsłoniętych oknach.

Kolejnym zagadnieniem termodynamicznym występującym w procesie CVD jest dążenie do uniknięcia występowania homogenicznych reakcji

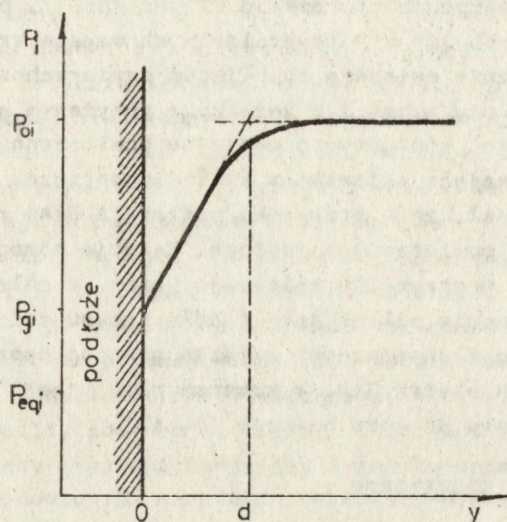
chemicznych w fazie gazowej. Mayer oraz Shea [14] stwierdzili doświadczalnie, że homogeniczny rozkład silanu SiH_4 , prowadzi do wzrostu amorficznych lub polikrystalicznych warstw krzemu. Agregaty cząstek mają znacznie mniejszą ruchliwość powierzchniową niż pojedyncze cząsteczki czy atomy i w związku z powyższym nie mogą dotrzeć do uprzywilejowanych energetycznie miejsc powierzchniowych, jakimi są miejsca odtwarzające orientację krystalograficzną podłoża. Shaw [15] stwierdził, że w przypadku epitaksji GaAs reakcje chemiczne zachodzą tylko na powierzchni podłoża. Reakcje homogeniczne nie występują również w przypadku epitaksji krzemu z chlorosilanów [6]. W przypadku stosowania silanu jako źródła krzemu można łatwo uniknąć występowania reakcji chemicznych w fazie gazowej poprzez stosowanie odpowiednio małych stężeń SiH_4 w komorze reakcyjnej [16] lub poprzez dodanie chlorowodoru do gazu nośnego [6, 17].

1.2. Ograniczenia kinetyczne

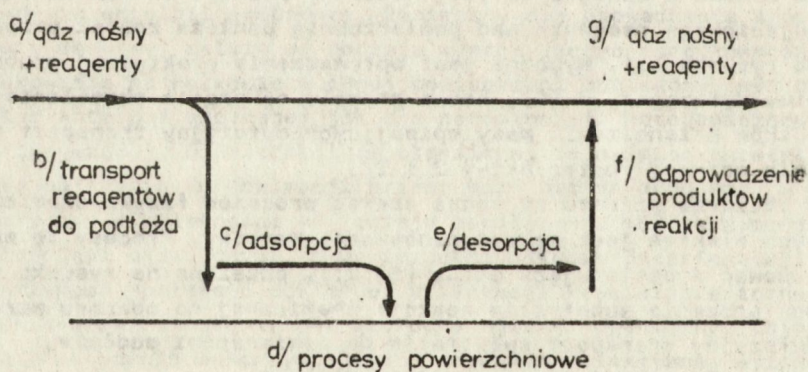
W procesie CVD prowadzonym w układzie otwartym wejściowe reagenty są doprowadzane do obszaru wzrostu dzięki konwekcji wymuszonej. W tych warunkach, w pobliżu ścianek komory reakcyjnej oraz bezpośrednio nad powierzchnią podłoża powstaje quasi-stojąca warstwa gazu nazywana dalej warstwą dyfuzyjną [4-6, 9, 16]. W urządzeniach grzanych indukcyjnie, nad rozgrzany grzejnikiem, na którym ułożone są płytki podłożowe, występuje duży gradient temperatury, który dodatkowo stabilizuje tę warstwę dyfuzyjną [18-20]. Warunki powstawania oraz własności gazowej warstwy dyfuzyjnej zostały szczegółowo opisane przez Bloema w monografii [6]. Modelowy rozkład ciśnienia cząstkowego wejściowego reagenta nad powierzchnią podłoża został przedstawiony na rysunku 1.1. Wygodne jest wprowadzenie efektywnej grubości warstwy dyfuzyjnej d [9], która pozwala na proste określenie współczynników przenoszenia masy opisujących dyfuzyjny transport reagentów w fazie gazowej /patrz pkt-y 2 i 3/.

W obszarze wzrostu zachodzi szereg procesów fizyko-chemicznych, których efektem jest wzrost nanoszonej warstwy. Procesy te można pogrupować w następujące etapy [5, 21], pokazane na rysunku 1.2:

- a/ dostarczanie substratów reakcji chemicznej do obszaru wzrostu,
- b/ dyfuzyjny transport substratów do powierzchni podłoża,
- c/ adsorpcja substratów reakcji chemicznej,
- d/ procesy powierzchniowe obejmujące reakcje chemiczne, dyfuzję powierzchniową i wiązanie się osadzonego materiału z podłożem,
- e/ desorpcję produktów reakcji chemicznej,
- f/ dyfuzyjny transport produktów do głównego strumienia gazu nośnego,
- g/ usunięcie produktów reakcji z obszaru wzrostu.



Rys. 1.1. Schemat rozkładu ciśnienia cząstkowego reagenta "i" nad powierzchnią podłoża



Rys. 1.2. Procesy fizyko-chemiczne zachodzące podczas procesu CVU w układzie przepływowym otwartym

Etapy a/ oraz g/ nie mają istotnego znaczenia w typowych reaktorach produkcyjnych o dużym przepływie gazu nośnego i będą pominięte w dalszych rozważaniach. W reaktorach tych część wejściowych reagentów nie podlega reakcji chemicznej i opuszcza komorę reakcyjną w postaci nieprzereagowanej. Szybkość wzrostu nanoszonej warstwy może być ograniczona transportem substratów reakcji do powierzchni podłoża /etap b/ lub f//. Jeżeli reakcje powierzchniowe mogą przebiegać dostatecznie szybko, to w fazie gazowej przy powierzchni podłoża ustalają się ciśnienia cząstkowe reagentów p_{gi} bliskie ich ciśnieniom równowagowym p_{egi} /rys. 1.1./. W tych warunkach występuje dyfuzyjny typ kontroli wzrostu [5] charakteryzujący się tym, że największy gradient potencjału termodynamicznego występuje w obszarze warstwy dyfuzyjnej. Zwiększenie szybkości dyfuzyjnego transportu reagentów w fazie gazowej, np. poprzez zmniejszenie d /rys. 1.1/, lub zmniejszenie szybkości procesów powierzchniowych, np. poprzez obniżenie temperatury podłoża, powoduje, że ciśnienia cząstkowe p_{gi} rosną i stan termodynamiczny międzypowierzchni oddala się od stanu równowagowego. W krańcowym przypadku ciśnienia p_{gi} mogą mieć zbliżoną wartość do wejściowych ciśnień p_{0i} /rys. 1.1/. Występuje wtedy kinetyczny typ kontroli wzrostu [5] lub inaczej mówiąc, szybkość wzrostu warstwy jest limitowana szybkością procesów powierzchniowych /etapy c/-e//.

Na zasadzie analogii bodźca procesu, jakim jest gradient potencjału termodynamicznego i wynikającego z niego przepływu masy do napięcia i prądu elektrycznego, można wprowadzić pojęcie oporu etapu procesu wzrostu warstwy [22-24]. Szybkość wzrostu warstwy jest limitowana tym etapem procesu, którego opór jest największy. Granice obszaru dyfuzyjnego można więc określić jako ten zakres parametrów technologicznych procesu, w którym opór transportu reagentów przez gazową warstwę dyfuzyjną jest większy od sumy oporów procesów powierzchniowych [23-24].

Dla określenia typu kontroli wzrostu występującego w danym procesie CVD jest zalecane doświadczalne zbadanie wpływu warunków technologicznych procesu na obserwowaną szybkość wzrostu warstwy. W obszarze dyfuzyjnym szybkość wzrostu powinna być słabo zależna od temperatury podłoża chociaż, jak już wspomniano, fakt ten nie jest wystarczającym dowodem na występowanie dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu. Charakterystycznym natomiast dla tego typu kontroli jest czułość szybkości wzrostu na zmianę grubości warstwy dyfuzyjnej, czyli na czynniki określające aerodynamikę przepływu gazu w komorze reakcyjnej, takie jak szybkość przepływu gazu nośnego czy ustawienie podłoża względem komory reakcyjnej przy zachowaniu jego temperatury. Z drugiej strony, czynniki powierzchniowe takie jak orientacja

krystalograficzna podłoża nie powinny mieć wpływu na obserwowaną szybkość wzrostu warstwy.

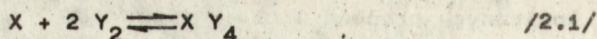
Charakterystyczną dla obszaru kinetycznego jest eksponentyjna zależność szybkości wzrostu warstwy od temperatury podłoża przy braku czułości szybkości wzrostu na zmiany grubości gazowej warstwy dyfuzyjnej. W tych warunkach orientacja krystalograficzna podłoża powinna mieć wpływ na mierzoną szybkość wzrostu warstwy.

2. OBLICZENIA TERMODYNAMICZNE

Wykonując obliczenia termodynamiczne zakłada się, że w fazie gazowej przy powierzchni podłoża występują równowagowe ciśnienia cząstkowe reagentów, co jest słuszne jedynie przy dyfuzyjnym typie kontroli wzrostu. Jak już wspomniano, w rzeczywistych przypadkach epitaksji z fazy gazowej występuje na ogół mieszany typ kontroli wzrostu i z obliczeń równowagowych otrzymuje się maksymalne dopuszczalne, czyli zawyżone, wartości szybkości wzrostu warstwy. Obliczenia termodynamiczne są jednakże niezwykle użyteczne przy projektowaniu układu reagentów wejściowych, dając informację na temat kierunków przebiegu reakcji chemicznych oraz równowagowych ciśnień cząstkowych produktów reakcji.

Najprostsza analiza termodynamiczna polega na wyliczeniu zależności stałych równowagi reakcji chemicznych od temperatury. W tym celu można wykorzystać wykresy standardowej entalpii swobodnej reagentów w funkcji temperatury, czyli tzw. wykresy Ellinghama. Zastosowanie tych wykresów zostało szczegółowo omówione przez Jeffesa [22]. Jednakże, dla uzyskania ilościowego opisu procesu epitaksji należy rozwiązać odpowiedni układ równań, dla ułożenia którego muszą być znane:

- I. Dla danej temperatury procesu - stałe równowagi opisujące reakcje tworzenia reagentów z pierwiastków elementarnych stabilnych w stanie standardowym, np:
dla reakcji



wystąpi równanie

$$K_{XY_4} = \frac{P_{gXY_4}}{P_{gX} P_{gY_2}^2} \quad /2.2/$$

- II. Całkowite ciśnienie w komorze reakcyjnej, które w procesach epitaksji z fazy gazowej prowadzonych w przepływowym układzie otwartym wynosi na ogół 1 atm:

$$\sum_1 P_{g1} = 1 \quad /2.3/$$

III. Wejściowy stosunek liczby atomów dwóch wybranych reagentów gazowych. Zakłada się, że pozostaje on stały w fazie gazowej przy powierzchni podłoża. Na przykład dla procesu, w którym w fazie gazowej występują jedynie H_2 , HCl i SiH_2Cl_2 , można napisać następujące równanie:

$$\frac{\sum C_l / \text{wejściowe} /}{\sum H / \text{wejściowe} /} = \frac{P_{gHCl} + 2 P_{gSiH_2Cl_2}}{2 P_{gH_2} + 2 P_{gSiH_2Cl_2} + P_{gHCl}} \quad /2.4/$$

Dla opisu procesu epitaksji krzemu wykorzystującego reakcję pirolizy dwuchlorosilanu w wodorze, równanie /2.4/ należy uzupełnić równaniami typu /2.2/ i /2.3/:

$$K_{SiH_2Cl_2} = \frac{P_{gSiH_2Cl_2}}{P_{gHCl}^2} \quad /2.5/$$

$$P_{gH_2} + P_{gHCl} + P_{gSiH_2Cl_2} = 1 \quad /2.6/$$

Układ równań /2.4-2.6/, w którym niewiadomymi są ciśnienia cząstkowe reagentów przy powierzchni podłoża, może być teraz rozwiązany interakcyjnie. Przewidywana szybkość wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej jest określona równaniem:

$$V = k_{dSiH_2Cl_2} (P_{oSiH_2Cl_2} - P_{gSiH_2Cl_2}) \quad /2.7/$$

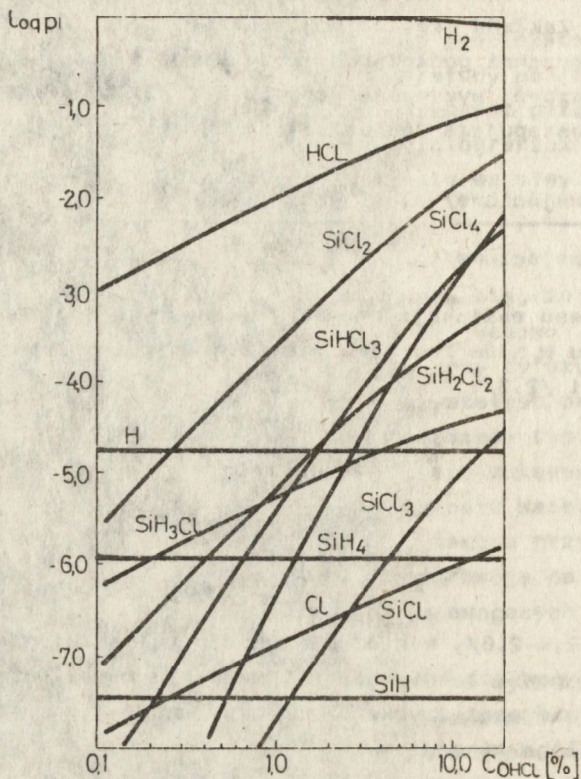
gdzie:

$k_{dSiH_2Cl_2}$ - współczynnik przenoszenia masy opisujący dyfuzję SiH_2Cl_2 w fazie gazowej,

$P_{oSiH_2Cl_2}$ - wejściowe ciśnienie cząstkowe SiH_2Cl_2 .

Opis procesu epitaksji krzemu z dwuchlorosilanu w postaci równań /2.4-2.7/ byłby obarczony znacznym błędem wynikającym z nieuwzględnienia pozostałych dwunastu reagentów występujących w układzie Si-H-Cl, których równowagowe ciśnienia cząstkowe dla temperatury 1500 K zostały przedstawione na rysunku 2.1.

Wykonanie analiz termodynamicznych bardziej skomplikowanych układów zostało umożliwione dzięki zastosowaniu techniki komputerowej. Przykładami takich analiz z dziedziny epitaksji mogą być następujące prace: obliczenia równowagowe dla układu Si-H-Cl [6, 9, 26-30], opis domieszkowania krzemu fosforem z układu $H_2-SiH_4-PH_3$ [31] oraz analizy termodynamiczne układu Ga-As-Cl-H [6, 32] i epitaksjalnego wzrostu warstwy $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ [33].



Rys. 2.1. Równowagowe ciśnienia cząstkowe reagentów występujących w układzie Si-H-Cl dla 1500 K /wg Bloem [6]/

Opracowano również programy numeryczne nie wymagające założeń dotyczących reakcji chemicznych zachodzących w badanym układzie i oparte na metodzie minimalizacji energii swobodnej układu [34-37]. Danymi wejściowymi dla tych programów są temperatura, ciśnienie i liczba gramoatomów każdego rodzaju atomów z podaniem entalpii tworzenia związków cząsteczkowych. Wynikiem obliczeń numerycznych są ciśnienia równowagowe reagentów oraz oczekiwana szybkość osadzania wybranego produktu. Czas obliczeń może być znacznie skrócony poprzez wykorzystanie obliczonych uprzednio ciśnień równowagowych reagentów jako danych wejściowych do obliczeń wykonywanych dla innych warunków doświadczalnych, np. przy wielokrotnym uruchamianiu programu dla różnych temperatur.

Wykonanie poprawnej analizy termodynamicznej jest uzależnione od dokładności użytych do niej danych dotyczących poszczególnych reagentów. Typowym źródłem danych termodynamicznych są ich tablice [38, 39]. Glassner [40] przedstawił dane dotyczące tlenków, fluorków oraz chlorków dla wysokich temperatur - do 2500 K - z których wiele zostało otrzymanych poprzez ekstrapolację danych niskotemperaturowych. Kubaschewski i Evans [41] przedstawili opis metod używanych do oszacowywania nieznanych danych.

Często różne dane termodynamiczne podawane są dla tego samego związku przez różne źródła. Należy wtedy zwrócić uwagę na sposób określenia tych stałych i wybrać najlepszą wartość. Na przykład większość danych dotyczących krzemu i jego związków zostało ostatnio zweryfikowanych ze względu na dokładniejsze określenie standardowego ciepła tworzenia kwarcu - α , na którym są one oparte [9, 28, 42]. Tego typu zmiany wartości danych są podawane przez takie czasopisma jak Journal of Chemical Thermodynamics oraz Chemical Abstracts.

2.1. Uwzględnienie dyfuzyjnej bariery kinetycznej

Obliczenia termodynamiczne mające na celu oszacowanie szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej powinny uwzględniać różnicę wejściowych ciśnień cząsteczkowych reagentów pomiędzy głównym strumieniem gazu nośnego a obszarem gazu przylegającym do powierzchni podłoża. Różnica ta wynika z dyfuzyjnego transportu masy przez quasi-stojącą gazową warstewkę dyfuzyjną [5, 6, 9, 22]. Dyfuzyjny strumień masy przenoszący reagent "1" przez warstwą dyfuzyjną może być opisany w następujący sposób [6, 22]:

$$J_{d1} = \frac{D_1}{RT} \frac{d p_1}{d y} \quad /2.8/$$

gdzie:

D_1 - współczynnik dyfuzji reagenta "1" w gazie nośnym,

y - współrzędna odległości od powierzchni podłoża /rys. 1.1/.

Niestety, brak jest na ogół danych doświadczalnych na temat binarnego współczynnika dyfuzji reagenta "1" w gazie nośnym D_1 /2.8/. Współczynniki te są więc zwykle oszacowywane na podstawie kinetycznej teorii gazów. Do tego celu można wykorzystać równanie Gillilanda [43]:

$$D_{AB} = 0.0043 \frac{T^{3/2}}{P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad /2.9/$$

gdzie:

D_{AB} - binarny współczynnik dyfuzji reagentów "A" oraz "B" [cm^2/s]

T - temperatura gazu [K]

P - całkowite ciśnienie [atm]

M_A, M_B - gramocząsteczka [g/mol]

V_A, V_B - objętość gramocząsteczki [l/mol]

Objętości V_A oraz V_B występujące w równaniu /2.9/ mogą być oszacowywane na podstawie pracy Arnolda [44]. Inne sposoby teoretycznego oszacowywania binarnych współczynników dyfuzji są podane w pracach [9, 45, 46].

Współczynniki dyfuzji reagentów występujące w równaniu /2.8/ są również często oszacowywane poprzez interpolację danych doświadczalnych. Wykres aproksymujący zależność współczynników dyfuzji reagentów używanych w epitaksji krzemu od ich masy cząsteczkowej, opracowany przez Shepherd'a [47], został przedstawiony na rysunku 2.2. Temperatura zmiany współczynnika dyfuzji opisana jest następującym wzorem doświadczalnym:

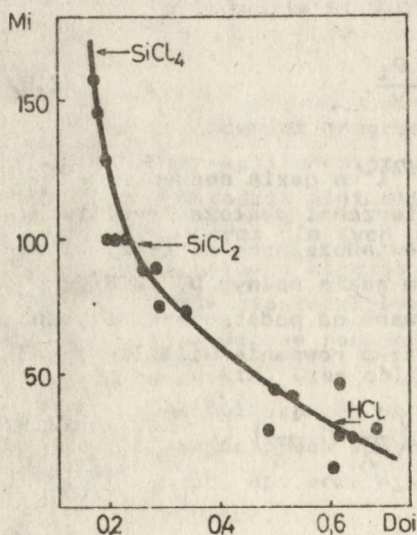
$$D_1 = D_{01} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \quad /2.10/$$

gdzie:

D_{01} - współczynnik dyfuzji w temperaturze 273 K,

T_0 - temperatura 273 K,

m - wykładnik, którego wartość zawiera się pomiędzy 3/2 a 2.



Rys. 2.2. Zależność współczynnika dyfuzji w wodrze od masy cząsteczkowej reagenta dla 273 K. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym /wg Shepherd [47]/

Dla małych stężeń reagentów w gazie nośnym pomija się wpływ pozostałych reagentów na współczynnik dyfuzji opisywanego reagenta. Uproszczenie to jest słuszne przy opisie procesu epitaksji z fazy gazowej, w którym ułamek molowy gazu nośnego, np. wodoru, wynosi dziewięćdziesiąt kilka procent.

Zakładając liniową zmianę temperatury w gazowej warstwie dyfuzyjnej oraz wstawiając wzór /2.10/ do /2.8/ przy wykładniku m równym 2, otrzymuje się następujący wzór na strumień masy reagenta "1" [6]:

$$J_{d1} = \frac{D_{oi}}{R T_o^2} \frac{T_s - T_m}{d} \frac{1}{\ln(T_s/T_m)} (P_{O1} - P_{G1}) = k_{d1} (P_{O1} - P_{G1}) \quad /2.11/$$

oznaczenia występujące we wzorze /2.11/ podane są w spisie oznaczeń oraz występują na rys. 1.1.

Strumień masy opisany wzorem /2.11/ może być interpretowany jako superpozycja dwóch strumieni: strumienia przenoszącego reagent "1" z obszaru głównego strumienia gazu nośnego do powierzchni podłoża oraz strumienia przeciwnego, przy czym każdy z tych strumieni proporcjonalny jest do odpowiedniego ciśnienia cząstkowego.

Różnice wartości współczynników dyfuzji poszczególnych reagentów powodują różne wartości współczynników przenoszenia masy k_{di} występujących we wzorze /2.11/, czyli zmieniają bilans atomów wybranych pierwiastków określany dotychczas wzorem typu /2.4/. Uproszczony przykład epitaksji krzemu z dwuchlorosilanu /pkt. 3. - III/ powinien zostać opisany bilansem strumieni przenoszących wodór i chlor:

bilans wodoru:

$$2 k_{dH_2} P_{OH_2} + 2 k_{dSiH_2Cl_2} P_{OSiH_2Cl_2} - 2 k_{dH_2} P_{gH_2} - k_{dHCl} P_{gHCl} - 2 k_{dSiH_2Cl_2} P_{gSiH_2Cl_2} = 0 \quad /2.12/$$

i bilans chloru:

$$2 k_{dSiH_2Cl_2} P_{OSiH_2Cl_2} - k_{dHCl} P_{gHCl} - 2 k_{dSiH_2Cl_2} P_{gSiH_2Cl_2} = 0 \quad /2.13/$$

wzory /2.12, 2.13/ zostały napisane przy upraszczającym założeniu, że jedynymi reagentami w układzie są H_2 , HCl i SiH_2Cl_2 oraz, że do komory reakcyjnej wprowadzany jest dwuchlorosilan o ciśnieniu cząsteczkowym $P_{OSiH_2Cl_2}$ przy ciśnieniu wodoru P_{OH_2} . Ponieważ niewiadomymi są równowagowe ciśnienia cząstkowe reagentów w fazie gazowej przy powierzchni podłoża $/P_{gH_2}, P_{gHCl} \text{ i } P_{gSiH_2Cl_2}/$ równanie /2.5/ i /2.6/ należy obecnie uzupełnić jednym z równań /2.12/ lub /2.13/. Szybkość wzrostu warstwy pozostaje natomiast określona równaniem /2.7/, które

przedstawia jednocześnie bilans atomów krzemu. Tak jak poprzednio, dokładne obliczenia powinny uwzględnić wszystkie 13 reagentów występujących w układzie Si-H-Cl /rys. 2.1/.

2.1.1. Uwzględnienie termodyfuzji

W pkt. 2.1. uwzględniono jedynie dyfuzyjny transport masy wynikający z gradientu stężenia reagentów występujących w gazowej warstwie dyfuzyjnej. W opisie procesu epitaksji z fazy gazowej należy jednak uwzględnić również wpływ gradientu temperatury występującego nad rozgrzany grzejnikiem. Gradient temperatury zwalnia dyfuzyjny transport reagentów do powierzchni podłoża i przyspiesza ich odprowadzanie do głównego strumienia gazu nośnego, co jest uwzględnione w następującym wzorze [48]:

$$J_{d1} = \frac{D_1}{RT} \left(\frac{d p_1}{d y} + \frac{D_{T1} P}{D_1 T} \frac{d T}{d y} \right) \quad /2.14/$$

Stosunek współczynników termodyfuzji D_{T1} i dyfuzji D_1 może być wyrażony za pomocą czynnika termodyfuzyjnego β_1 [6, 49]:

$$\frac{D_{T1}}{D_1} = \beta_1 \frac{p_1}{P} \quad /2.15/$$

Przyjmując liniowy spadek temperatury w warstwie dyfuzyjnej:

$$T(y) = T_s - \frac{T_s - T_m}{d} y \quad /2.16/$$

oraz uwzględniając wzór /2.10/ dla wykładnika m równego 2, otrzymano następujące wzory na strumienie doprowadzające i odprowadzające reagent "1" [6, 30]:

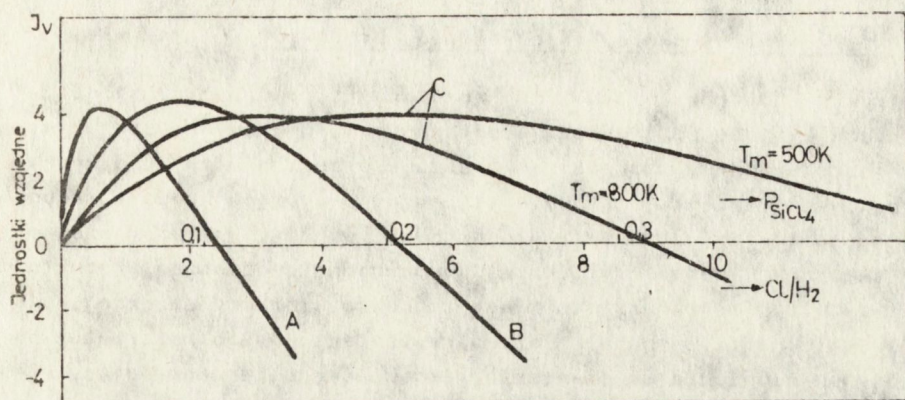
$$J_{O1} = \frac{D_{O1}}{R T_o^2} \frac{T_s - T_m}{d} \frac{\beta_1 T_m \beta_1}{T_s \beta_1 - T_m \beta_1} P_{O1} = k_{O1} P_{O1} \quad /2.17/$$

$$J_{11} = k_{O1} \left(\frac{T_s}{T_m} \right)^{\beta_1} P_{g1} = k_{11} P_{g1} \quad /2.18/$$

Wartość czynników termodyfuzyjnych β_1 dla reagentów występujących w procesach epitaksji krzemu z fazy gazowej oszacowano w pracy [30] na podstawie monografii [49].

Sposób oszacowania szybkości wzrostu warstwy na podstawie równowagowych obliczeń termodynamicznych uwzględniających termodyfuzję jest taki sam, jak omówiony w poprzednim podrozdziale. Jedyne zmiany

polega na tym, że przy uwzględnieniu termodyfuzji wartości współczynników przenoszenia masy k_{01} i k_{11} /2.17, 2.18/ są różne i w równaniach typu /2.12, 2.13/ należy to uwzględnić.



Rys. 2.3. Obliczona szybkość wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej nanoszonej z SiCl_4 w funkcji ułamka Cl_2/H_2 wprowadzanego do komory reakcyjnej. Krzywa A jest obliczona bez uwzględnienia wpływu dyfuzyjnej bariery kinetycznej, krzywa B uwzględniając dyfuzję reagentów w fazie gazowej i krzywa C uwzględniając wpływ termodyfuzji. Obliczenia dla temp. podłoża 1500 K /wg Bloem [6]/

W monografii [6] Bloem przedstawił różnice w obliczonych szybkościach wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej z SiCl_4 spowodowane uwzględnieniem dyfuzyjnej bariery kinetycznej oraz gradientu temperatury. Na rys. 2.3 zestawiono trzy krzywe przedstawiające zależność oszacowanej szybkości wzrostu warstwy od wprowadzanego do komory reakcyjnej ułamka Cl_2/H_2 . Obliczone one zostały przez Bloema [6] dla 1500 K przy uwzględnieniu wszystkich reagentów z układu Si-H-Cl występujących na rys. 2.1. Krzywa A obliczona jest według algorytmu podanego na początku rozdziału, pomijając wpływy dyfuzyjnej bariery kinetycznej. Krzywa B została obliczona przy uwzględnieniu dyfuzji reagentów w fazie gazowej, lecz pomijając wpływ gradientu temperatury. Krzywa C została obliczona przy opisie dyfuzyjnego transportu reagentów wzorami /2.17, 2.18/, a więc uwzględniając również zjawisko termodyfuzji. Jak widać punkt zerowy szybkości wzrostu przesuwają się na prawo przy uwzględnieniu dyfuzyjnej bariery kinetycznej oraz

termodyfuzji, przy czym leży przy tym większych stężeniach wejściowych SiCl_4 im większy gradient temperatury jest przyjęty do obliczeń [6]. Należy zaznaczyć, że przedstawione obliczenia są szacunkowe, ze względu na arbitralne przyjęcie wartości nieznośnej grubości warstwy dyfuzyjnej d występującej we wzorach określających współczynniki przenoszenia masy k_{01} oraz k_{11} /2.17, 2.18/.

2.2. Nadmiar entalpii swobodnej osadzanego produktu

Przyjmowane dotychczas założenie równowagi termodynamicznej na granicy fazowej jest sprzeczne z podstawowym warunkiem wzrostu warstwy - przesyleniem w obszarze wzrostu. Sprzeczność ta może być usunięta poprzez założenie stanu stacjonarnego występującego w warunkach metastabilnej równowagi na granicy faz [9, 50]. W tym stanie, energia swobodna Gibbsa, czyli entalpia swobodna osadzanego produktu jest wyższa niż w warunkach stabilnej równowagi termodynamicznej.

Przesylenie definiowane dla fazy pary kondensowanego materiału jako stosunek ciśnienia do ciśnienia równowagowego, w następujący sposób wiąże się z nadmiarem entalpii swobodnej [9]:

$$-\Delta G_1 = G_1 - G_1^0 = R T \ln a_1 = R T \ln \frac{p_1}{p_{\text{eq}1}} \quad /2.19/$$

gdzie:

G_1 - entalpia swobodna składnika "1" w fazie pary,

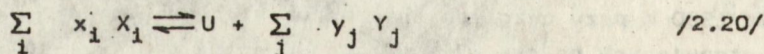
G_1^0 - entalpia swobodna składnika "1" w stanie standardowym,

p_1 - ciśnienie cząstkowe składnika "1" nad kondensatem,

$p_{\text{eq}1}$ - ciśnienia pary nasyconej składnika "1".

W tym wypadku a_1 oznacza aktywność fazy stałej "1" w warunkach równowagi metastabilnej, podczas gdy przesylenie $-\Delta G_1/$ fazy pary jest siłą napędową nukleacji.

Riedl [9, 50] zaproponował analogiczny opis dla układu, w którym zachodzą reakcje chemiczne. Reakcja chemiczna przebiegająca na granicy faz w stanie równowagi metastabilnej, w której bierze udział "1" substratów oraz "j + 1" produktów:



gdzie:

X_i - substraty reakcji,

Y_j - produkty reakcji,

x_i, y_j - współczynniki stechiometryczne.

jest opisana w następujący sposób:

$$K = \frac{a_U \prod_i p_i^{y_i}}{\prod_i p_i^{x_i}} \quad /2.21/$$

gdzie:

K - stała równowagi reakcji liczona dla stanu równowagi termodynamicznej,

p_i, p_j - ciśnienia cząsteczkowe reagentów w opisywanym stanie równowagi metastabilnej.

Natomiast aktywność osadzonej fazy stałej U będącej w równowadze metastabilnej z fazą gazową wynosi:

$$a_U = \exp - \frac{\Delta g_U}{RT} \quad /2.22/$$

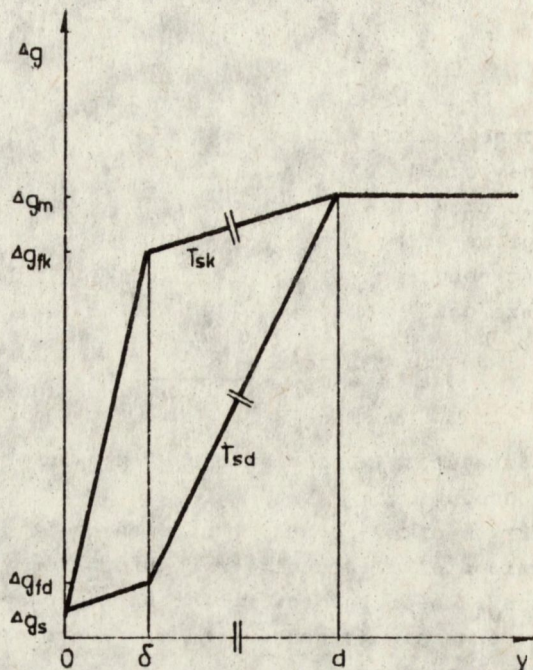
gdzie $-\Delta g_U$ jest to występujący na granicy faz nadmiar entalpii swobodnej osadzonego produktu.

Z równania /2.21/ wynika, że wzrost ciśnień cząsteczkowych substratów reakcji lub zmiana ciśnień cząsteczkowych produktów reakcji powoduje wzrost aktywności a_U . Jednocześnie, dla stanu równowagi termodynamicznej, aktywność a_U równa się jedności i nadmiar entalpii swobodnej osadzonego produktu wynosi zero.

Stan standardowy określający entalpię swobodną G_1^0 /2.19/ przyjmowany jest jako czysty składnik "1", co umożliwia odróżnienie stanu energetycznego zarodków, małych krystalitów oraz dużych monokryształów. Riedl [9, 50] zaproponował, aby stan standardowy odpowiadał monokryształowi pozbawionemu niestabilnych termodynamicznie defektów, takich jak dyslokacje czy granice ziaren. Według tej definicji G_1^0 odpowiada entalpii swobodnej jednego mola monokryształu zawierającego jedynie defekty punktowe w liczbie odpowiadającej równowadze termodynamicznej, którego aktywność a_1 równa się jedności. Aktywność innych, zdefektowanych kryształów jest większa od jedności.

W procesie CVD można wpływać na nadmiar entalpii swobodnej osadzonego produktu poprzez zmianę temperatury wzrostu zmieniającą wartość stałej równowagi K /2.21/ lub poprzez zmianę ciśnień cząsteczkowych reagentów. Wpływ temperatury podłoża T_s na nadmiar entalpii swobodnej na granicy faz jest zilustrowany rysunkiem 2.4 [26].

Rysując ten schemat założono stałość składu fazy gazowej oraz temperatury T_m w obszarze głównego strumienia gazu nośnego. W procesie stacjonarnym, wartość Δg_f na granicy faz ustala się według równania [26]:



Rys. 2.4. Nadmiar entalpii swobodnej osadzanego produktu w funkcji odległości od powierzchni podłoża. Temperatura podłoża T_{sd} odpowiada dyfuzyjnemu typowi kontroli wzrostu, a temperatura T_{sk} - kinetycznemu. δ - grubość warstwy powierzchniowej, d - grubość gazowej warstwy dyfuzyjnej

$$\frac{\Delta g_m - \Delta g_f}{\Delta g_f - \Delta g_s} = \frac{r_d}{r_s} \quad /2.23/$$

gdzie:

r_d - opór transportu reagentów przez gazową warstwę dyfuzyjną o grubości d /rys. 2.4/,

r_s - opór procesów powierzchniowych zachodzących w warstwie powierzchniowej o grubości δ /rys. 2.4/.

Przy dostatecznie wysokiej temperaturze podłoża T_{ed} występuje dyfuzyjny typ kontroli wzrostu spełniający następujący warunek:

$$r_d \gg r_s \quad /2.24/$$

podstawiając wzór /2.23/ do /2.24/ otrzymuje się:

$$\Delta g_{fd} \ll \frac{\Delta g_m + \Delta g_s}{2} \quad /2.25/$$

Kinetyczny typ kontroli wzrostu, występujący przy niskiej temperaturze podłoża T_{sk} , wymaga spełnienia następującego warunku:

$$r_d \ll r_s \quad /2.26/$$

z którego wynika:

$$\Delta g_{fk} \gg \frac{\Delta g_m + \Delta g_s}{2} \quad /2.27/$$

Z porównania wzorów /2.25/ i /2.27/ wynika, że przy dyfuzyjnym typie kontroli wzrostu nadmiar entalpii swobodnej Δg_f ma znacznie mniejszą wartość, a więc osadzana warstwa jest mniej zdefektowana. Riedl [26] wykazał, że podwyższenie wartości Δg_f prowadzi do zwiększenia udziałów:

- I. Nukleacji, w kondensacji zachodzącej przez ruch stopni.
- II. Nukleacji między stopniami w stosunku do nukleacji zachodzącej na stopniach.
- III. Zdezorientowanych zarodków w stosunku do zarodków o prawidłowej orientacji.

Zjawiska te powodują, że przy zmianie typu kontroli wzrostu z dyfuzyjnego na kinetyczny obserwuje się pogorszenie jakości strukturalnej nanoszonych warstw epitaksjalnych [51-53].

Riedl zaproponował skomplikowany, analityczno-graficzny sposób wyznaczania entalpii swobodnej krzemu na podstawie danych doświadczalnych [26]. W praktyce, poważnym utrudnieniem w wykorzystaniu przedstawionego układu równań jest nieznanosć wartości współczynników przenoszenia masy. Próba wyznaczenia wartości tych współczynników z danych doświadczalnych, np. poprzez przyjęcie aktywności krzemu równej jedności dla małej szybkości wzrostu warstwy [26], także nie daje spodziewanych rezultatów, gdyż nadmiar energii swobodnej krzemu jest bardzo czuły na wartość szybkości wzrostu warstwy w tym zakresie szybkości wzrostu i dowolne przyjęcie takiego stanu odniesienia zbyt silnie wpływa na wyniki obliczeń.

Podsumowując niniejszy rozdział należy stwierdzić, że obliczenia termodynamiczne są bardzo przydatne dla jakościowego opisu procesu epitaksji, jednakże słuszne są jedynie dla dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu oraz nie zapewniają dostatecznej dokładności wyników ilościowych.

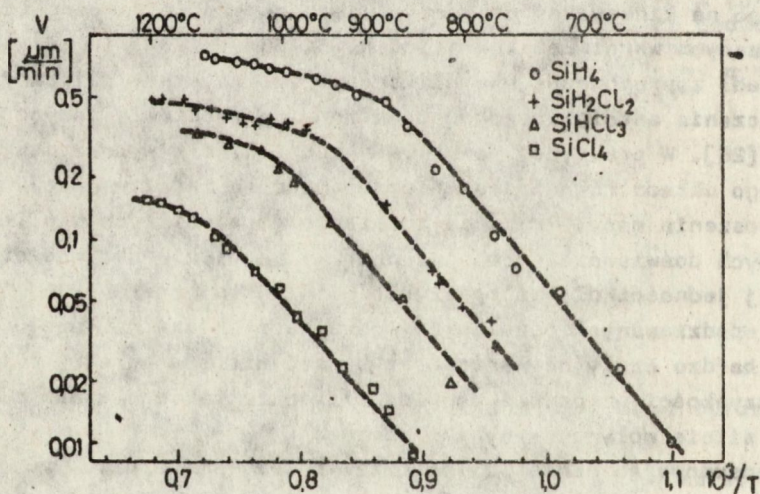
3. MODELE OPISUJĄCE KINETYKĘ WZROSTU WARSTW

W literaturze z dziedziny epitaksji z fazy gazowej można wyróżnić pięć metod modelowania procesu wzrostu, mających na celu powiązanie szybkości wzrostu warstwy z parametrami technologicznymi procesu:

- a/ analiza jakościowa wyników doświadczalnych,
- b/ opis ilościowy bazujący na założeniu dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu,
- c/ opis ilościowy bazujący na założeniu kinetycznego typu kontroli wzrostu,
- d/ jakościowy opis mieszanego typu kontroli wzrostu wprowadzający kryterium oceny przewagi jednego z typów kontroli w postaci bezwymiarowej liczby N_{CVD} ,
- e/ opis ilościowy słuszny dla całego zakresu stosowanych parametrów procesu epitaksji oparty na metodzie grafów przepływu.

Cztery pierwsze metody modelowania zostaną omówione w niniejszym rozdziale, natomiast metoda grafów przepływu zaproponowana przez autora [54, 55] jest przedmiotem drugiej i trzeciej części niniejszej pracy.

Charakterystycznym dla epitaksji krzemu z chlorosilanów jest fakt, że kształt temperaturowej zależności szybkości wzrostu jest niezależny od stosowanego reagenta /rys. 3.1/. W wysokich temperaturach



Rys. 3.1. Zależność szybkości wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej od temperatury podłoża przy stałym stężeniu chlorosilanu w H_2 ok. 0.1% ułamka molowego /wg Bloem [6]/

wzrostu występuje dyfuzyjny typ kontroli wzrostu powodujący małą czułość szybkości wzrostu na zmiany temperatury podłoża. W niskich temperaturach, przy kinetycznym typie kontroli wzrostu, występuje natomiast taka sama pozorna energia aktywacji procesu dla wszystkich chlorosilanów. Dla wykonania analizy zakłada się występowanie szeregu procesów powierzchniowych takich jak: adsorpcja chlorosilanu, reakcja chemiczna oraz wiązanie się krzemu z podłożem. Procesy te opisane są stałymi szybkości procesu k_1 . Przyjmuje się, że ze względu na stosowanie dezorientacji krystalograficznej podłoży epitaksjalnych, wzrost warstwy zachodzi poprzez boczny ruch stopni ujawnionych na powierzchni podłoża [6, 56-59]. W stanie stacjonarnym, pomiędzy stopniami ustala się pewna koncentracja zaadsorbowanych atomów krzemu nazwanych adatomami $/C_{sSi}/$. Adatomy krzemu dyfundują po powierzchni podłoża do stopni powodując ich rozbudowę. Zakłada się, że migracja powierzchniowa adatomów krzemu jest dostatecznie szybka aby zapewnić nieprzerwany ruch stopni [6, 59]. Przyjmuje się jednocześnie, że wszystkie reagenty adsorbują się na tego samego typu miejscach powierzchniowych oraz że proces adsorpcji może być opisany izotermą Langmuira [6]. Silnie zaadsorbowane atomy i cząsteczki mogą więc blokować miejsca powierzchniowe i nie dopuszczają do przebiegu tych procesów, które wykorzystują wolne miejsca powierzchniowe.

3.1. Obezar dyfuzyjny

Warunki występowania dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu zostały opisane w pkt. 1.2 niniejszej pracy. Również analiza wykonana przez Bloema [6] potwierdza, że model zakładający dyfuzyjny typ kontroli wzrostu może uwzględniać tylko jedną barierę kinetyczną procesu: dyfuzyjny transport masy w fazie gazowej. Model taki może polegać na numerycznym rozwiązaniu różniczkowych równań transportu masy [60-62], jednakże modele przedstawiające opinie analityczny dają znacznie więcej informacji na temat procesu.

Wszystkie modele analityczne przyjmują założenia upraszczające dotyczące aerodynamiki przepływu gazu przez komorę reakcyjną. Temat ten został szczegółowo omówiony przez Bloema w monografii [6]. W komorach reakcyjnych stosowanych w procesach epitaksji prowadzonych w przepływowym układzie otwartym występuje konwekcja wymuszona i niezależnie od tego czy przepływ gazu przez komorę jest laminarny, czy turbulentny, przy ściankach komory oraz przy powierzchni podłoży epitaksjalnych występuje stabilna, graniczna warstwa gazu. Warstwa ta nazywana jest w niniejszej pracy warstwą dyfuzyjną, gdyż stanowi ona barierę dla dyfuzyjnego transportu reagentów do powierzchni podłoża.

W warunkach izotermicznych oraz dla przepływu laminarnego, grubość warstwy dyfuzyjnej jest określona dla reaktora poziomego następującym wzorem [63]:

$$d = 5 \left(\frac{\eta x}{\rho v} \right)^{1/2} \quad /3.1/$$

gdzie:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M P}{R T} \quad /3.2/$$

- η - lepkość gazu
- x - współrzędna położenia wzdłuż grzejnika poziomego
- ρ - gęstość gazu
- v - liniowa szybkość przepływu gazu
- M - masa gramocząsteczkowa gazu
- V - objętość 1 mola gazu
- P - ciśnienie całkowite gazu

Analogicznie, gazowa warstwa dyfuzyjna powstaje przy powierzchni podłoży umieszczonych w komorze reakcyjnej typu baryłkowatego 64, natomiast grubość warstwy dyfuzyjnej powstającej nad obracającym się grzejnikiem stosowanym w komorach reakcyjnych o układzie pionowym proporcjonalna jest do [65]:

$$d \propto \left(\frac{\eta}{\rho \omega} \right)^{1/2} \quad /3.3/$$

gdzie:

ω - kątowna szybkość obrotów grzejnika.

Eversteyn [16, 66] wykazał doświadczalnie istnienie stabilnej gazowej warstwy dyfuzyjnej nad rozgrzanym grzejnikiem, na którym umieszczone są płytki podłożowe. Gradient temperatury występujący w tej warstwie dodatkowo ją stabilizuje, a jej grubość jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z szybkości przepływu gazu:

$$d = A \cdot v^{-1/2} + B \quad /3.4/$$

gdzie:

A, B - stałe doświadczalne

Warstwa dyfuzyjna występuje również po obniżeniu ciśnienia w komorze reakcyjnej nawet do kilku hektopaskali /kilku Torów/, lecz grubość jej znacznie wzrasta. Stosunek współczynnika dyfuzji reagenta "i" do grubości warstwy dyfuzyjnej w następujący sposób zależy od ciśnienia w komorze [6]:

$$\frac{D_1}{d} = \frac{D_{01}}{d_0} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/2} \quad /3.5/$$

gdzie indeks "o" oznacza stan odniesienia.

Wpływ obniżonego ciśnienia na grubość warstwy dyfuzyjnej może być zniwelowany zwiększeniem szybkości przepływu gazu nośnego przez komorę reakcyjną.

W założeniach upraszczających przyjmuje się na ogół [5-7, 9], że w obszarze głównego strumienia gazu nośnego występuje całkowite mieszanie się jego składników oraz że posiada on stałą temperaturę T_m .

Dyfuzyjny strumień transportu reagentów do powierzchni podłoża określony jest dla warunków izotermicznych w następujący sposób:

$$J_1 = \frac{D_1}{d} (C_{O1} - C_{g1}) \quad /3.6/$$

lub

$$J_1 = \frac{D_1 P}{d R T} (P_{O1} - P_{g1}) \quad /3.7/$$

Dla uwzględnienia gradientu temperatury występującego w gazowej warstwie dyfuzyjnej należy korzystać ze wzorów /2.8/ lub /2.14/.

Przyjęcie różnych założeń dotyczących aerodynamiki przepływu gazu oraz rozkładu temperatury w komorze reakcyjnej w nieznacznym sposób zmienia otrzymane wzory na szybkość wzrostu warstwy [6].

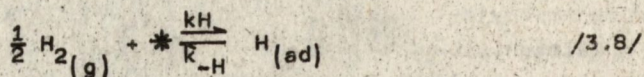
3.2. Obszar kinetyczny

Opis teoretyczny dyfuzji reagentów w fazie gazowej jest dobrze opracowany i pozwala na uzyskanie wystarczającej zgodności z wynikami doświadczalnymi modeli wzrostu epitaksjalnego dla dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu. Jednakże procesy powierzchniowe nie mają tak dobrze opracowanych podstaw teoretycznych i modelowanie procesu epitaksji dla kinetycznego typu kontroli wzrostu jest utrudnione [6]. Ponadto w tym przypadku, te same fakty doświadczalne mogą być interpretowane w różny sposób.

Większość modeli opisujących proces epitaksji z fazy gazowej dla kinetycznego typu kontroli wzrostu zakłada, że szybkość wzrostu warstwy jest limitowana procesem adsorpcji reagentów. W pracy [5] Shaw podsumował najczęściej spotykane w modelach procesów epitaksji metody opisu adsorpcji reagentów. Szybkość adsorpcji substratu reakcji zawierającego osadzany produkt jest utożsamiona z szybkością wzrostu warstwy epitaksjalnej.

Kinetyczny opis adsorpcji gazu na powierzchni ciała stałego ma bogatą literaturę, której przykładem mogą być prace [5, 67, 68]. Najprostszy opis występuje dla procesu adsorpcji cząsteczki gazu, np. wodoru.

Jeżeli wodór dysocjuje podczas adsorpcji i zajmuje dwa miejsca powierzchniowe:



to strumienie adsorpcji i desorpcji wynoszą odpowiednio:

$$J_{\text{adH}} = k_H f(\Theta) p_{\text{gH}_2}^{1/2} \quad /3.9/$$

$$J_{\text{desH}} = k_{-H} \Theta_H \quad /3.10/$$

Jeżeli wodór jest jedynym reagentem adsorbowanym na powierzchni, to ułamek wolnych miejsc powierzchniowych jest określony w następujący sposób:

$$f(\Theta) = 1 - \Theta_H \quad /3.11/$$

gdzie:

$f(\Theta)$ - funkcja stopnia pokrycia powierzchni Θ określająca liczbę wolnych miejsc powierzchniowych,

Θ_H - liczba miejsc powierzchniowych zajętych przez zadsorbowany wodór.

Przyrównując do siebie strumienie adsorpcji i desorpcji wodoru otrzymuje się izotermę Langmuira opisującą stan równowagi termodynamicznej:

$$\Theta_H = \frac{K_H p_{\text{gH}_2}^{1/2}}{1 + K_H p_{\text{gH}_2}^{1/2}} \quad /3.12/$$

Stała określająca stan równowagi termodynamicznej procesu adsorpcji reagenta "1" zdefiniowana jest następującym wzorem [68]:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\alpha_1}{k_0 \sqrt{2\pi m_1 k T}} \exp\left(-\frac{E_{d1}}{RT}\right) \quad /3.13/$$

gdzie:

α_1 - współczynnik kondensacji,

k_0 - współczynnik częstości drgań sieci krystalicznej podłoża,

m_1 - masa cząsteczki,

E_{d1} - energia chemisorpcji.

Jeżeli obok dysocjującej cząsteczki wodoru, na powierzchni podłoża adsorbuje się również na tych samych miejscach powierzchniowych niedysocjujący reagent MX, to:

$$f(\Theta) = 1 - \Theta_H - \Theta_{MX} \quad /3.14/$$

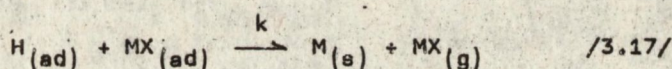
$$\Theta_H = \frac{K_H P_{gH_2}^{1/2}}{1 + K_H P_{gH_2}^{1/2} + K_{MX} P_{gMX}} \quad /3.15/$$

$$\Theta_{MX} = \frac{K_{MX} P_{gMX}}{1 + K_H P_{gH_2}^{1/2} + K_{MX} P_{gMX}} \quad /3.16/$$

Wykorzystując izotermę adsorpcji, których przykładem są równania /3.12, 3.15, 3.16/, można w bezpośredni sposób wyprowadzić wzory na szybkości reakcji powierzchniowych odpowiadające szybkości wzrostu osadzonej warstwy epitaksjalnej.

3.2.1. Model Langmuira - Hinshewooda

W tym modelu [5] reakcja chemiczna zachodzi między zaadsorbowanymi reagentami:



Szybkość osadzania materiału M może być więc opisana następującym wzorem:

$$J_V = k \Theta_H \Theta_{MX} \quad /3.18/$$

Wzór /3.18/ w prawidłowy sposób opisuje szybkość wzrostu warstwy jeżeli szybkość wzrostu jest limitowana procesem adsorpcji reagentów oraz jeżeli proces zachodzi w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej.

Jeżeli w fazie gazowej występuje reagent "i", który nie bierze udziału w reakcji chemicznej, lecz adsorbuje się na powierzchni podłoża, to jest on inhibitorem reakcji a szybkość wzrostu może być opisana następującym wzorem:

$$J_V = \frac{k K_H K_{MX} P_{gH_2}^{1/2} P_{gMX}}{(1 + K_H P_{gH_2}^{1/2} + K_{MX} P_{gMX} + K_i P_{gi}^{1/n_i})^2} \quad /3.19/$$

gdzie:

p_{g1} - ciśnienie cząstkowe inhibitora, który może być jednym z produktów reakcji,

n_1 - liczba miejsc powierzchniowych jaka jest zajęta przy adsorpcji jednej cząsteczki inhibitora "1".

W przypadku, gdy wodór i reagent MX adsorbują się na różnego typu miejscach powierzchniowych, to:

$$\Theta_H = \frac{K_H p_{gH_2}^{1/2}}{1 + K_H p_{gH_2}^{1/2}} \quad /3.20/$$

$$\Theta_{MX} = \frac{K_{MX} p_{gMX}}{1 + K_{MX} p_{gMX}} \quad /3.21/$$

i podstawiając wzory /3.20/ i /3.21/ do /3.18/ otrzymuje się następujący wzór na szybkość wzrostu warstwy:

$$J_v = \frac{k K_H K_{MX} p_{gH_2}^{1/2} p_{gMX}}{(1 + K_H p_{gH_2}^{1/2}) (1 + K_{MX} p_{gMX})} \quad /3.22/$$

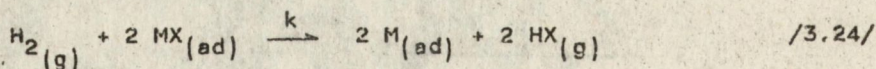
Charakterystycznym dla tego przypadku jest fakt, że przy dostatecznie dużym nadmiarze jednego z reagentów:

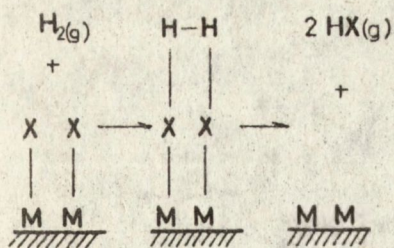
$$K_H p_{gH_2}^{1/2} \text{ lub } K_{MX} p_{gMX} \gg 1 \quad /3.23/$$

Szybkość wzrostu warstwy jest zerowego rzędu względem tego reagenta, lecz nigdy nie może być odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia jednego z reagentów jak miało to miejsce w przypadku adsorpcji na tego samego typu miejscach powierzchniowych.

3.2.2. Model Rideala

W tym modelu [5] tylko jeden reagent jest zaadsorbowany na powierzchni podłoża. Drugi reagent biorący udział w reakcji chemicznej pozostaje w fazie gazowej, co jest zilustrowane rysunkiem 3.2, oraz może być zapisane w następujący sposób:





Rys. 3.2. Schemat reakcji chemicznej opisanej w modelu Rideal'a /wg Shaw [5]/

Tym razem szybkość reakcji /3.24/ odpowiadająca szybkości wzrostu warstwy jest określona wzorem:

$$J_v = k \theta_{MX}^2 P_{gH_2} \quad /3.25/$$

Uwzględniając możliwość obecności inhibitorów można więc napisać:

$$J_v = \frac{k K_{MX}^2 P_{gMX} P_{gH_2}}{\left(1 + K_{MX} P_{gMX} + \sum_i K_i P_{gi}^{1/n_i} \right)^2} \quad /3.26/$$

W tym przypadku, zaadsorbowany i nie biorący udziału w reakcji chemicznej, wodór może spełniać rolę inhibitora. Może to spowodować podobną zależność szybkości wzrostu od ciśnienia cząstkowego wodoru jak w modelu Langmuira - Hinshewooda co utrudnia właściwą interpretację danych doświadczalnych.

3.2.3. Testowania modeli kinetycznych

Modele kinetyczne są testowane poprzez porównanie oczekiwanej zależności szybkości wzrostu warstwy od ciśnień cząstkowych reagentów z danymi doświadczalnymi. Do tego celu wygodne jest przekształcenie równań kinetycznych do postaci liniowej. Na przykład wzór /3.18/, przy uwzględnieniu wzorów /3.15/ i /3.16/ może być przekształcony do postaci:

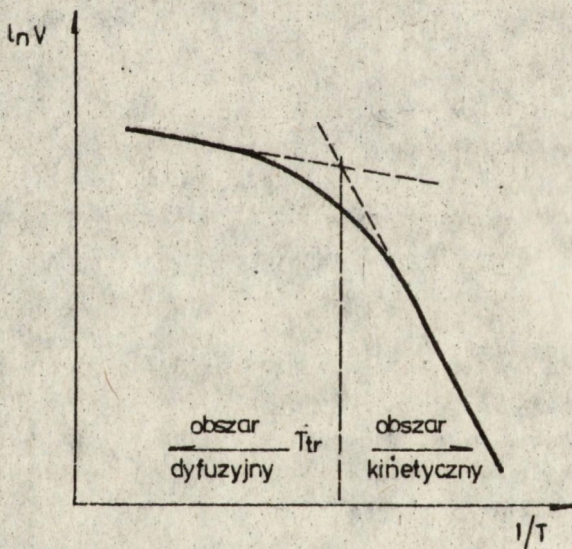
$$P_{gH_2}^{1/2} = \left(\frac{k K_{MX} P_{gMX}}{K_H} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P_{gH_2}^{1/2}}{J_v} \right)^{1/2} - \frac{1 + K_{MX} P_{gMX}}{K_H} \quad /3.27/$$

Oczywistym jest fakt, że jeśli wzór /3.18/ w prawidłowy sposób opisuje kinetykę procesu, to utrzymując stałe ciśnienie p_{GMX} i przedstawiając dane doświadczalne na wykresie zależności $p_{\text{GH}_2}^{1/2}$ od $p_{\text{GH}_2}^{1/2}/J_v^{1/2}$ powinno się uzyskać linię prostą. Po wykonaniu tego typu wykresów dla wszystkich diskutowanych modeli można wybrać najbardziej odpowiedni model na podstawie obliczonych wartości współczynników korelacji [69].

Po wybraniu modelu najlepiej opisującego dane doświadczalne można dopasować do tych danych wartości stałych równowagi wykorzystując również do tego celu opisaną powyżej liniową analizę regresji. Pozwala to na przewidywanie szybkości wzrostu warstwy uzyskiwanej przy parametrach procesu zapewniających kinetyczny typ kontroli wzrostu.

3.3. Obszar przejściowy opisany liczbą N_{CVD}

Obszar przejściowy pomiędzy obszarem dyfuzyjnym i kinetycznym został po raz pierwszy opisany niezależnie przez autora [23, 51] oraz przez van den Brekela [70, 71]. Parametrem charakterystycznym tego obszaru jest temperatura przejścia oddzielająca obszar, w którym występuje przewaga dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu od obszaru

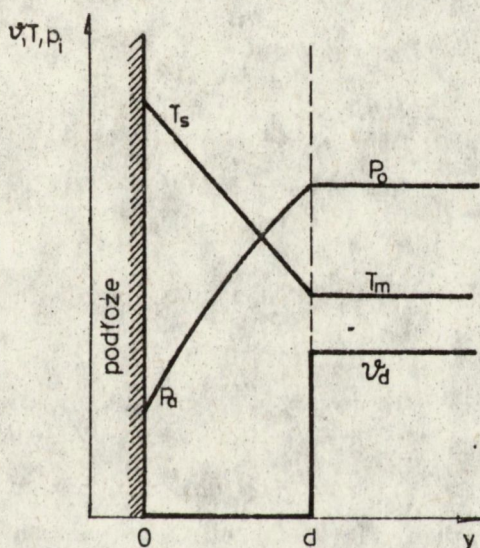


Rys. 3.3. Typowa zależność szybkości wzrostu warstwy nanoszonej w procesie CVD od temperatury podłoża. Temperatura T_{tr} oddziela obszar dyfuzyjny od kinetycznego

z przewagą kinetycznego typu kontroli. Temperatura przejścia T_{cr} zaznaczona na rysunku 3.3 jest zdefiniowana w obydwu modelach jako temperatura, w której opory dyfuzyjnego transportu masy w fazie gazowej r_d oraz procesów powierzchniowych r_s są sobie równe. Van den Brekel [70] zaproponował opis obszaru przejściowego bezwymiarową liczbą N_{CVD} zdefiniowaną w następujący sposób:

$$N_{CVD} = \frac{r_d}{r_s} = \frac{p_0 - p_g}{p_g - p_{eq}} \quad /3.28/$$

Założone przez van den Brekela [70] rozkłady ciśnienia cząstkowego reagenta zawierającego osadzany materiał, temperatury oraz szybkości przepływu gazu przedstawione są na rysunku 3.4. Założył on również, że reakcje powierzchniowe są pierwszego rzędu.



Rys. 3.4. Założone przez van den Brekel'a rozkłady: ciśnienia cząstkowego reagenta, temperatury i szybkości przepływu gazu w komorze reakcyjnej /wg [70]/

Porównując wzór /3.28/ ze wzorami /2.23-2.27/ przedstawionymi w pkt. 2.2 można stwierdzić, że w temperaturze przejścia liczba N_{CVD} jest równa jedności i odpowiada to warunkom wzrostu, w których nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału występujący na granicy

faz jest równy średniej arytmetycznej nadmiaru entalpii w głównym strumieniu gazu nośnego oraz w osadzonej warstwie.

Na podstawie wzoru /3.28/ można stwierdzić, że przy dyfuzyjnym typie kontroli wzrostu $N_{CVD} > 1$ / ciśnienie p_g przy powierzchni podłoża jest bliskie ciśnieniu równowagowemu p_{eq} , a przy obniżaniu temperatury poniżej temperatury przejścia $N_{CVD} < 1$ / występuje kinetyczny typ kontroli wzrostu charakteryzujący się znacznym przesyceciem w obszarze wzrostu $p_g \gg p_{eq}$.

Wzór na szybkość wzrostu warstwy został wyprowadzony przez van den Brekela [70] w następujący sposób. Strumień dyfuzyjnego transportu reagenta w fazie gazowej wynosi:

$$J_d = \frac{1}{r_d} (p_0 - p_g) \quad /3.29/$$

Natomiast strumień pobierania tego reagenta do procesów powierzchniowych jest opisany równaniem:

$$J_s = \frac{1}{r_s} (p_g - p_{eq}) \quad /3.30/$$

W stanie stacjonarnym strumienie te są sobie równe i odpowiadają szybkości wzrostu warstwy:

$$J_v = \frac{p_0}{r_d + r_s} = \frac{1}{r_d} \frac{N_{CVD}}{1 + N_{CVD}} p_0 \quad /3.31/$$

Zależność szybkości wzrostu od temperatury podłoża wynika z faktu, że liczba N_{CVD} jest funkcją temperatury. Uwzględniając wzór definicyjny /3.28/ oraz zależność od temperatury występujących w nim oporów:

$$r_d = \frac{d}{D} \propto \left(\frac{1}{T_s} \right)^2 \quad /3.32/$$

$$r_s^{-1} = A \exp \left(- \frac{\Delta E}{R T_s} \right) \quad /3.33/$$

gdzie:

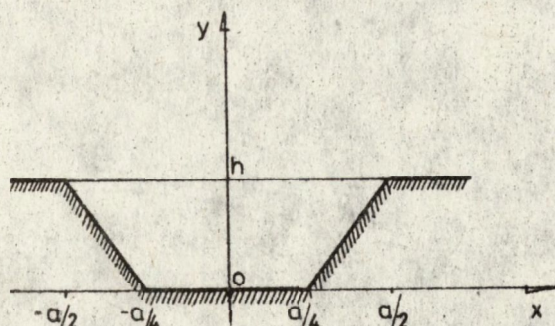
a - stała doświadczalna,

ΔE - wypadkowa energia aktywacji procesów powierzchniowych.

Temperaturową zależność liczby N_{CVD} można aproksymować w następujący sposób:

$$N_{CVD} = \frac{A}{T_s^2} \exp \left(- \frac{\Delta E}{R T_s} \right) \quad /3.34/$$

Van den Brekel [70] uzyskał jakościowe potwierdzenie doświadczalne swojego modelu wykorzystując go do opisu epitaksjalnego wypełnienia krzemem zagłębień wytrawionych w płytkach podłożowych. Przykład takiego zagłębienia przedstawiony jest na rysunku 3.5.

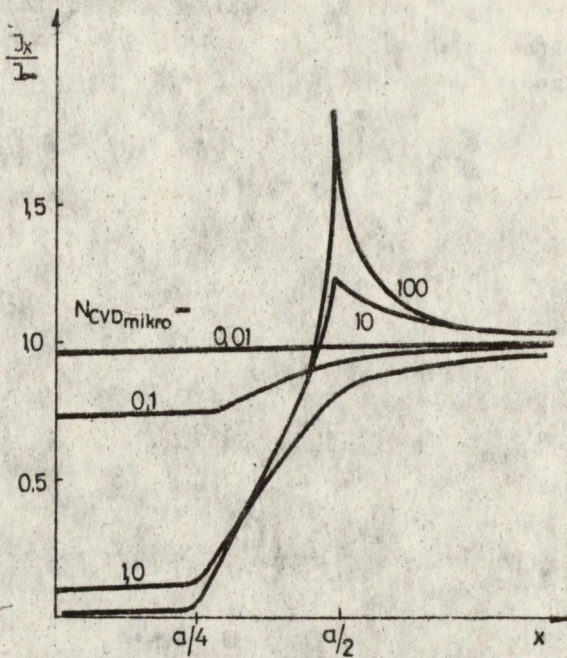


Rys. 3.5. Kształt zagłębienia wypełnianego krzemem epitaksjalnym /wg van den Brekel'a [70]/

Stosunek obliczonej szybkości wzrostu warstwy w zagłębieniu J_x do szybkości wzrostu na powierzchni płaskiej J_∞ dla różnych liczb N_{CVD} jest przedstawiony na rysunku 3.6 [70]. Z rysunku tego, jak również z potwierdzających go doświadczeń wynika, że w celu równomiernego wypełnienia zagłębień warstwę epitaksjalną należy stosować parametry technologiczne procesu zapewniające kinetyczny typ kontroli wzrostu.

Model van den Brekela [70] został następnie rozwinięty przez van den Brekela i Bloema [6, 71] dzięki uwzględnieniu odwracalności reakcji chemicznej oraz odprowadzenia produktów reakcji do głównego strumienia gazu nośnego.

Zastosowanie metody modelowania wprowadzającej bezwymiarową liczbę N_{CVD} do opisu całego stosowanego zakresu parametrów technologicznych procesu epitaksji napotyka jednakże na znaczne trudności, gdy kinetyka procesów powierzchniowych nie jest pierwszego rzędu.



Rys. 3.6. Rozkład szybkości epitaksjalnego wzrostu krzemu w zagłębieniu J_x odniesionej do szybkości wzrostu na powierzchni płaskiej J_0 , dla różnych wartości liczb $N_{CVD\text{ mikro}}$. Oś "x" przyjmuje wartość jak na rys. 3.5. /wg van den Brekel a [70]/

CZĘŚĆ II: MODEL PROCESU CVD

Str.

1.	Charakterystyka modelu	38
2.	Zasady modelowania	39
3.	Współczynniki przenoszenia masy	41
3.1.	Dyfuzja w fazie gazowej	44
3.2.	Adsorpcja	45
3.3.	Reakcja chemiczna	46
3.4.	Nukleacja	47
4.	Model	49
4.1.	Uogólniony wzór na szybkość wzrostu warstwy	57
4.2.	Warunek ograniczający obszar dyfuzyjny	58
5.	Dyskusja modelu	60
	Załącznik A: Konstrukcja grafów przepływu	63

1. CHARAKTERYSTYKA MODELU

W miarę postępu techniki rosną wymagania stawiane warstwom epitak-sjalnym. Najważniejszym zagadnieniem praktycznym jest uzyskanie możliwości świadomego wpływu na morfologię i jakość strukturalną nanoszonych warstw poprzez dobranie odpowiednich warunków technologicznych za pomocą nadających się do regulacji parametrów, takich jak: temperatura, ciśnienie, skład i stężenie przepływu fazy gazowej. Cel ten jest osiągany na drodze optymalizacji i automatyzacji procesu CVD. Wykonanie tego zadania jest możliwe, gdy dysponujemy odpowiednim kompletem zależności matematycznych oraz modelem badanego procesu.

W części pierwszej niniejszej pracy /pkt. 1.2/ omówiono ograniczenia kinetyczne, które powodują, że w tym samym układzie CVD, lecz w różnych warunkach technologicznych, szybkość wzrostu warstw może być raz określona przez kinetykę procesów powierzchniowych, a innym razem przez dyfuzyjny transport reagentów w fazie gazowej. Zarówno dla optymalizacji jak i automatyzacji procesu jest konieczne, aby stosowany model obejmował jednocześnie obydwa z wymienionych typów kontroli wzrostu oraz opisywał badane zależności z możliwie największą dokładnością. Przedstawione w literaturze i omówione w pierwszej części niniejszej pracy metody modelowania procesu CVD /pkt. 3/ mają tę wadę, że zakładają jeden z typów kontroli wzrostu lub nie zapewniają wymaganej dokładności obliczeń. Natomiast opracowany przez autora model spełnia wymienione wyżej warunki umożliwiające optymalizację procesu.

Zasady modelowania procesu CVD zaproponowaną przez autora metodą grafów przepływu są w punkcie drugim niniejszej części omówione. Metoda grafów przepływu pozwala na otrzymanie analitycznego opisu zależności szybkości wzrostu warstwy od parametrów technologicznych procesu, a w szczególności od temperatury podłoża i wejściowych stężeń reagentów. Ponieważ na ogół dane dotyczące wielkości fizycznych opisujących współczynniki przenoszenia masy są niewystarczająco dokładne lub nieznanne, proponuje się grupowanie współczynników przenoszenia masy w człony mające sens fizyczny oporu etapu procesu. Każdy z oporów jest opisywany za pomocą współczynników zastępczych, których wartości dopasowywane są numerycznie do danego zestawu danych doświadczalnych otrzymanych w procesach próbnych. Weryfikacja doświadczalna zaproponowanego modelu CVD jest przedstawiona w części trzeciej niniejszej pracy.

2. ZASADY MODELOWANIA

Zaproponowana metoda modelowania [54, 55] polega na opisie poszczególnych procesów fizycznych za pomocą odpowiednich strumieni przenoszenia masy. Badany układ fizyczny jest układem o parametrach rozłożonych i wygodne jest przeprowadzenie dyskretyzacji układu, czyli wybranie obszarów charakterystycznych o parametrach skupionych. Obszary charakterystyczne są opisane koncentracjami reagentów w nich występujących, które tworzą węzły w budowanym grafie przepływu. Strumienie przenoszenia masy, przenoszące reagenty z jednego obszaru do drugiego, opisują gałęzie budowanego grafu. Dla każdego obszaru i danego reagenta można napisać równanie transportu wyrażające prawo zachowania masy [72-74]:

$$\frac{\delta C_1}{\delta t} = \text{div } (J_1) + G_1 (C, T) \quad /2.1/$$

Człon $\text{div } (J_1)$ dotyczy dostarczania i odprowadzania danego reagenta z opisywanego obszaru, a człon $G_1 (C, T)$ jest członem generacyjnym. Człon generacyjny jest różny od zera gdy rozpatrywany reagent ulega w opisywanym obszarze reakcji chemicznej i odpowiada wówczas szybkości reakcji.

Po napisaniu równań transportu dla wszystkich obszarów, należy wyrazić wszystkie strumienie i człony generacyjne za pomocą odpowiednich koncentracji reagentów i współczynników przenoszenia masy. Otrzymuje się w ten sposób układ równań, w którym zmiennymi zależnymi są koncentracje reagentów w poszczególnych obszarach. Zmiennymi niezależnymi są wejściowe koncentracje reagentów wprowadzonych do komory reakcyjnej wraz z gazem nośnym, natomiast pozostałe parametry technologiczne procesu są zawarte we współczynnikach przenoszenia masy.

W wyniku opisanego badanego układu fizycznego za pomocą modelu dyskretnego, otrzymano układ równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu. W przypadku ogólnym równania te mogą być nieliniowe. Podczas analizy dynamiki układu, badając odpowiedzi czasowe układu na zakłócenia wejściowe [73], stosuje się w takim przypadku linearyzację równań. Odpowiedzi liniowe służą jako pierwsze przybliżenie, do których w celu wyznaczenia odpowiedzi nieliniowych wprowadza się poprawki. Linearyzacja polega na rozwinięciu funkcji nieliniowych w szereg Taylora wokół punktu będącego stanem równowagi w stanie ustalonym i odrzuceniu składników nieliniowych [72, 73]. Należy zauważyć, że często przy projektowaniu układów sterowania lub badaniu stabilności układu analiza liniowa jest wystarczająca [73]. Ponadto jest to na ogół jedyna metoda otrzymania rozwiązań analitycznych.

Po przeprowadzeniu linearyzacji, liniowy układ równań różniczkowych zwyczajnych można zmienić na liniowy układ równań algebraicznych metodą przekształcenia Laplace'a [72, 93]. Po otrzymaniu rozwiązania w dziedzinie transformat oblicza się retransformaty czasowe będące poszukiwanymi odpowiedziami czasowymi układu na zakłócenia wejściowe, czyli zmiany parametrów technologicznych procesu.

Podstawę analizy dynamiki układu jest otrzymanie rozwiązań dla stanu ustalonego, dla którego zlinearyzowany układ równań różniczkowych zwyczajnych staje się automatycznie układem algebraicznym. W stanie ustalonym, w każdym obszarze ustalają się pewne koncentracje reagentów na drodze wyrównania się wartości strumieni przenoszących te reagenty i szybkości reakcji chemicznych, którym reagenty ulegają:

$$\frac{\delta c_1}{\delta t} = 0, \text{ a więc } \operatorname{div} (J_1) = -G_1 (C, T) \quad /2.2/$$

Jeżeli dodatkowo rozpatrywany reagent nie wchodzi w badanym obszarze do żadnej reakcji chemicznej to:

$$\operatorname{div} (J_1) = 0, \text{ czyli } \sum J_{do} = \sum J_{od} \quad /2.3/$$

gdzie:

J_{do} - strumienie doprowadzające dany reagent do opisywanego obszaru,

J_{od} - strumienie odprowadzające dany reagent z opisywanego obszaru.

Gdy reakcja dynamiczna układu jest dostatecznie szybka w stosunku do zmian zmiennych wejściowych, to relacja między zmiennymi zależnymi a zmiennymi wejściowymi /niezależnymi/ jest taka sama jak w stanie ustalonym. Taki stan układu nazywa się stanem quasi-ustalonym [72]. W przypadku gdy badany układ fizyczny znajduje się podczas pracy w stanie quasi-ustalonym, analiza stanu ustalonego całkowicie wystarcza do optymalizacji i sterowania badanego procesu technologicznego.

Urządzenia przemysłowe do prowadzenia procesów CVD charakteryzują się dużą szybkością przepływu gazu przez komorę reakcyjną i w związku z powyższym pracują w stanie quasi-ustalonym. Z tego względu przedstawiony w niniejszej pracy model procesu CVD analizuje stan ustalony układu, a więc wykorzystuje algebraiczny układ równań typu /2.3/.

Do rozwiązania układu równań liniowych stosowana jest technika grafów przepływu [75, 76]. Polega ona na przekształceniu macierzowej metody rozwiązywania układu równań liniowych na metodę typologiczną. Podstawowe własności techniki grafów przepływu zostały przedstawione w załączniku A.

Technika grafów przepływu może być również użyta do rozwiązania

nieliniowego układu równań jeśli nieliniowość równań spowodowana jest tylko jedną zmienną [54]. Można wówczas zlinearyzować rozwiązywany układ równań poprzez wprowadzenie w miejscach nieliniowości układu współczynników zawierających tę zmienną. Po rozwiązaniu tak zbudowanego grafu przepływu względem tej zmiennej i ujawnieniu jej we współczynnikach linearyzujących otrzymuje się nieliniowe równanie jednej zmiennej, które może zostać następnie rozwiązane. Po wtawieniu tak otrzymanego rozwiązania do wszystkich miejsc nieliniowości układu równań, gdzie ta zmienna występowała, otrzymuje się liniowy układ równań, który dalej może być rozwiązywany techniką grafów przepływu.

3. WSPÓŁCZYNNIKI PRZENOSZENIA MASY

Wszystkie zjawiska zachodzące podczas procesu CVD zostaną opisane za pomocą superpozycji odpowiednich strumieni przenoszenia masy. Strumienie te przedstawione będą jako iloczyny koncentracji przenoszonych reagentów oraz współczynników przenoszenia masy związanych z opisywanymi procesami fizyko-chemicznymi:

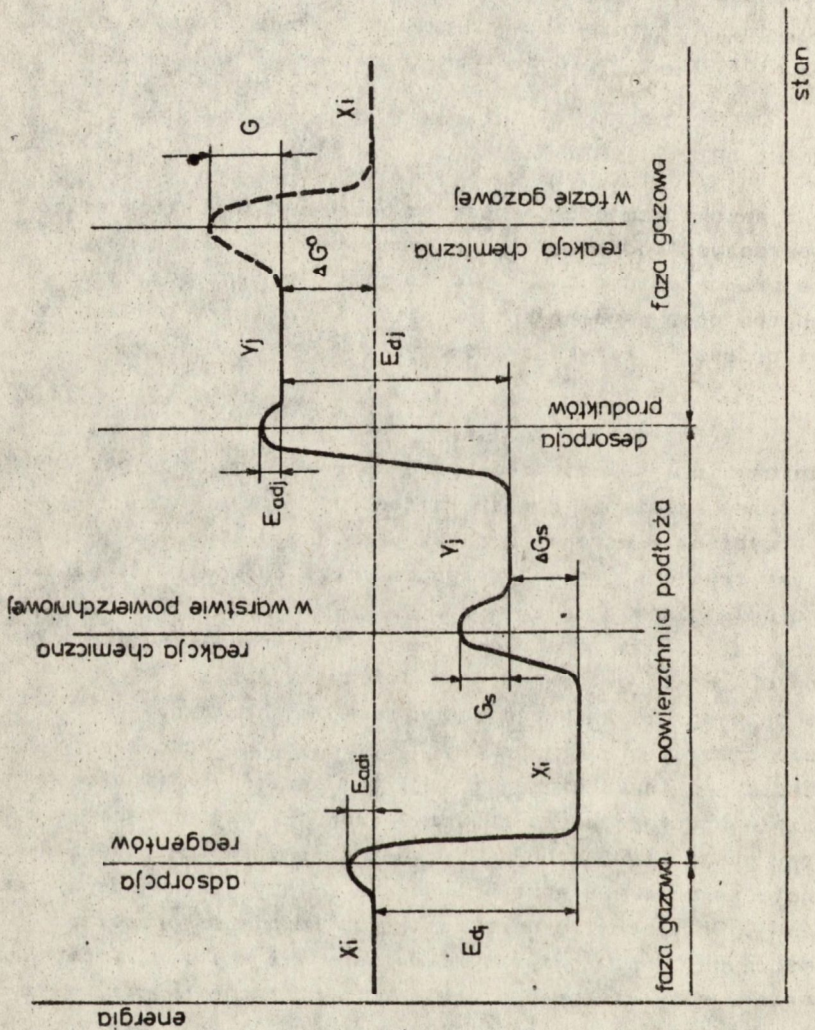
$$J_{ij} = g_{ij} C_{kj} \quad /3.1/$$

Przy definiowaniu współczynników przenoszenia masy przyjęte zostały następujące ogólne założenia upraszczające:

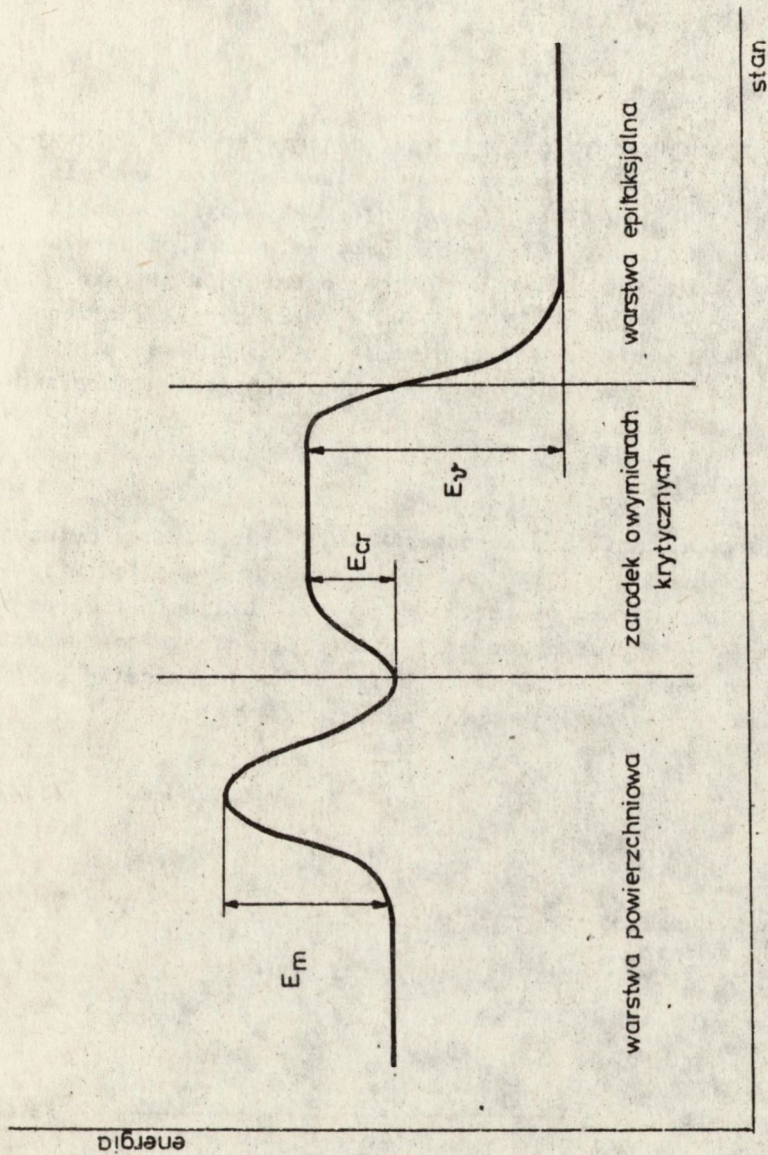
- I. Proces przebiega w warunkach quasi-ustalonego stanu.
- II. W głównym strumieniu gazu nośnego zachodzi całkowite mieszanie się jego składników.
- III. Powierzchnia podłoża oddzielona jest od głównego strumienia gazu nośnego /obszar I/ gazową warstwą dyfuzyjną /obszar II/.
- IV. W fazie gazowej nie zachodzą żadne reakcje chemiczne.

Przy opisie zjawisk powierzchniowych wygodne jest korzystanie z pojęcia warstwy powierzchniowej [54, 67]. Jest to niejednorodny obszar rozdzielający fazę stałą od fazy gazowej. Przy wzroście osadzonej warstwy obszar ten przesuwa się bez zmiany swoich właściwości. Przez adsorpcję rozumie się przejście atomu z fazy gazowej do warstwy powierzchniowej. Przyjęto, że warstwa ta jest miejscem przebiegu reakcji chemicznych. Uwolnione w wyniku reakcji chemicznej atomy osadzonego materiału mogą migrować w warstwie powierzchniowej i tworzyć zarodki trójwymiarowe lub wiązać się bezpośrednio z podłożem w miejscach energetycznie uprzywilejowanych. Powierzchniowa koncentracja atomów zaadsorbowanych w warstwie powierzchniowej związana jest z ich objętościową koncentracją w tej warstwie następującym wzorem [54, 67]:

$$N_1 = \delta C_{si} \quad /3.2/$$



Rys. 3.1. Schemat stanów energetycznych reagentów X_i oraz Y_j biorących udział w katalizowanej powierzchniowo reakcji chemicznej /3.15/



Rys. 3.2. Schemat stanów energetycznych atomów osadzanego produktu U

Wszystkie opisane poniżej współczynniki przenoszenia masy g_{1j} dają się przybliżyć w badanym zakresie temperatur w następujący sposób [54]:

$$g_{1j} = A_{1j} \exp \{-K_{1j}/T\} \quad /3.3/$$

gdzie:

A_{1j}, K_{1j} - współczynniki zastępcze.

Efektywny współczynnik nachylenia K_{1j} jest najmniejszy dla dyfuzyjnego transportu masy w fazie gazowej i odpowiada pozornej energii aktywacji mniejszej od 30 kJ/mol [5]. Energię aktywacji adsorpcji można ocenić jako mniejszą od 50 kJ/mol [68], natomiast pozostałe energie aktywacji procesów powierzchniowych są znacznie większe i wynoszą od 100 do 400 kJ/mol [5, 68]. Opis współczynników przenoszenia masy związanych z procesami powierzchniowymi opierać się będzie na przyjętym schemacie stanów energetycznych reagentów przedstawionym na rys. 3.1 i 3.2.

3.1. Dyfuzja w fazie gazowej

Przy opisie współczynników przenoszenia masy związanych z dyfuzyjnym transportem reagentów w fazie gazowej w obecności gradientu temperatury wykorzystano wyniki pracy van der Putte, Giling'a i Bloem'a [30]. Na podstawie tej pracy całkowitą wartość strumienia doprowadzającego reagenty do powierzchni podłoża przez dyfuzyjną warstwę gazu można określić jako superpozycję dwóch strumieni:

$$J_{di} = \int_{C_0}^{C_g} F(C,T) dC = \int_{C_0}^0 F(C,T) dC - \int_{C_g}^0 F(C,T) dC \quad /3.4/$$

czyli:

$$J_{di} = J_{O1} - J_{11} = g_{O1} C_{O1} - g_{11} C_{g1} \quad /3.5/$$

Otrzymuje się następujące wyrażenia [54]:

$$g_{O1} = [\beta_1 - (m_1 - 1)] \frac{D_{O1} (T_s - T_m)}{T_o^{m_1} d} \frac{T_m^{\beta_1}}{T_s^{\beta_1} - (m_1 - 1) T_m^{\beta_1} - (m_1 - 1)} \quad /3.6/$$

$$g_{11} = \left(\frac{T_s}{T_m} \right)^{\beta_1} g_{O1} \quad /3.7/$$

gdzie:

m_1, D_{01}, T_0 - stałe doświadczalne opisujące w przybliżony sposób temperaturową zależność współczynnika dyfuzji reagenta "1" w fazie gazowej:

$$D_1 = D_{01} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{m_1} \quad /3.8/$$

β_1 - czynnik termodyfuzyjny [30, 6],

d - grubość warstwy dyfuzyjnej.

Wzory /3.6, 3.7/ na współczynniki przenoszenia masy zostały wyprowadzone przy przyjęciu upraszczającego założenia o liniowym rozkładzie temperatury w warstwie dyfuzyjnej. Jednakże opis wypadkowego strumienia dyfuzji za pomocą superpozycji dwóch strumieni /3.5/ pozostaje słusznym niezależnie od uproszczeń przyjętych przy opisie współczynników przenoszenia masy g_{01} i g_{11} .

3.2. Adsorpcja

Wypadkowy strumień adsorpcji reagenta "1" wynika z superpozycji strumienia adsorpcji J_{21} oraz strumienia desorpcji J_{31} [54, 67, 68]:

$$J_{adi} = J_{21} - J_{31} \quad /3.9/$$

$$J_{21} = \alpha_1 f_1(\theta) \sqrt{\frac{k T_s}{2 \pi m_1}} \exp\left(-\frac{E_{adi}}{R T_s}\right) C_{g1} = g_{21} C_{g1} \quad /3.10/$$

$$J_{31} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{adi} + E_{d1}}{R T_s}\right) C_{s1} = g_{31} C_{s1} \quad /3.11/$$

gdzie:

α_1 - współczynniki kondensacji,

m_1 - masa cząsteczkowa gazu,

$f_1(\theta)$ - funkcja stopnia pokrycia powierzchni opisująca blokowanie miejsc warstwy powierzchniowej przez zaadsorbowane reagenty.

Jeżeli zaadsorbowane reagenty zajmują ten sam rodzaj miejsc powierzchniowych i nie dysocjują podczas adsorpcji to blokowanie miejsc warstwy powierzchniowej można opisać za pomocą liniowego przybliżenia funkcji $f_1(\theta)$ [67, 68]:

$$g'_{21} = f_1(\theta) \quad g_{21} = (1 - \theta) g_{21} \quad /3.12/$$

$$\theta = \frac{1}{C_0^0} \sum_1 C_{s1} \quad /3.13/$$

gdzie C_0^0 jest efektywną liczbę miejsc powierzchniowych dostępnych dla adsorpcji reagentów. Gdy jako gaz nośny stosowany jest gaz obojętny, nie biorący udziału w reakcji chemicznej, to przy dużym jego nadmiarze oraz w danym ograniczonym zakresie temperatur:

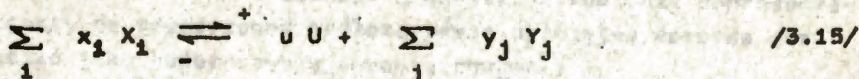
$$C_0^0 = C^0 - C_{ad}^0 (T) = \text{const.} \quad /3.14/$$

gdzie C_{ad}^0 jest liczbą miejsc powierzchniowych zablokowanych przez zaadsorbowany gaz nośny.

Przy założeniu, że proces adsorpcji zachodzi w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej, stopień pokrycia powierzchni θ może być w bezpośredni sposób opisany izotermą adsorpcji, jak zostało to omówione w pkt. 3.2 pierwszej części niniejszej pracy.

3.3. Reakcja chemiczna

Założmy, że w warstwie powierzchniowej o grubości δ zachodzi reakcja chemiczna, którą można przedstawić w następujący, ogólny sposób:



gdzie:

- x_i, u, y_j - współczynniki stechiometryczne,
- X_i - substraty reakcji chemicznej,
- U - osadzony produkt,
- Y_j - pozostałe produkty reakcji.

Szybkość reakcji w kierunku "+" i "-" wynosi odpowiednio [55]:

$$V_s^+ = A_s^+ \exp\left(-\frac{G_s^+}{R T_s}\right) \prod_1 C_{s1}^{x_i} \quad /3.16/$$

$$V_s^- = A_s^- \exp\left(-\frac{G_s^-}{R T_s}\right) C_{sU} \prod_j C_{s1}^{y_j} \quad /3.17/$$

gdzie:

$$G_s^+ = G_s^- + \Delta G_s$$

$$\Delta G_s = \Delta G^0 + \sum_1 x_1 E_{d1} - u E_{dU} - \sum_j y_j E_{dj} \quad /3.18/$$

A_s^+ , A_s^- - stałe przed-eksponencjalne

C_{s1} - koncentracje zaadsorbowanych reagentów X_1

C_{sj} - koncentracje zaadsorbowanych produktów Y_j .

Wypadkowa szybkość reakcji chemicznej może być wyrażona jako superpozycja strumieni pobierających do niej reagenty [77]:

$$V_s = \frac{dC}{dt} = v_s^+ - v_s^- = - \operatorname{div} (J) \quad /3.19/$$

Biorąc pod uwagę grubość warstwy powierzchniowej δ można określić całkowity strumień pobierania reagentów do reakcji chemicznej [55], jako:

$$J_R = \delta (v_s^+ - v_s^-) = J_4 - J_5 \quad /3.20/$$

gdzie:

$$J_4 = \delta v_s^+ = g_4 \prod_1 C_{s1}^{x_1} \quad /3.21/$$

$$J_5 = \delta v_s^- = g_5 C_{sU} \prod_j C_{sj}^{y_j} \quad /3.22/$$

W związku z powyższym, strumień powstawania w warstwie powierzchniowej osadzanego produktu U wynoszą:

$$J_{4U} - J_{5U} = u (J_4 - J_5) = u J_R \quad /3.23/$$

W stanie równowagi termodynamicznej wypadkowa szybkość reakcji chemicznej J_R wynosi zero.

3.4. Nukleacja

Zarówno na bazie statystycznych jak i termodynamicznych teorii zarodkowania [78-80], wiązanie się osadzanego produktu z podłożem może zostać opisane jako superpozycja następujących strumieni:

I. Strumienia wyrażającego szybkość zarodkowania

$$J_6 = A' \exp \left(- \frac{E_m + E_{cr}}{R T_s} \right) C_{sU} = g_6 C_{sU} \quad /3.24/$$

gdzie:

A' - stała przed-ekspotencjalna

II. Strumienia związanego z dysocjacją zarodków

$$J_z = k_0 \exp \left(\frac{E_{cr}}{R T_s} \right) N_U = g_z N_U \quad /3.25/$$

III. Strumienia określającego wiązanie się osadzanego produktu z podłożem

$$J_v = k_0 \exp \left(\frac{E_v}{R T_s} \right) N_U = g_v N_U \quad /3.26/$$

Należy zauważyć, że [78]:

$$E_{cr} = E_{crhom} F(\Theta) \quad /3.27/$$

gdzie:

E_{crhom} - energia homogenicznego tworzenia zarodka o wymiarach krytycznych,

Θ - kąt styku.

Funkcja $F(\Theta)$ zmienia się zgodnie z funkcją sinus, tzn. dla kąta Θ równego zero ma wartość zero, a dla wartości $|\Theta|$ z zakresu od 0 do 180° jest dodatnia lecz mniejsza od jedności [78].

W przypadku homoepitaksji, gdy stosuje się dezorientację krystalograficzną podłoża w celu ułatwienia kondensacji poprzez rozbudowę stopni ujawnionych na powierzchni [57, 58] można przyjąć, że energia E_{cr} ma wartość bliską zero. Jednakże, strumień określający szybkość zarodkowania /3.24/ pozostaje zależnym wykładniczo od temperatury podłoża ze względu na aktywowany proces dyfuzji powierzchniowej. Z tego względu, w niskich temperaturach wzrostu, zarodki trójwymiarowe mogą się tworzyć na tarasach pomiędzy stopniami w wyniku malenia drogi dyfuzji powierzchniowej i wzrostu prawdopodobieństwa przechwycenia migrującego atomu [57].

Szybkość wzrostu nanoszonej warstwy wynika bezpośrednio ze strumienia wiązania osadzanego produktu:

$$v = \frac{1}{n_0} J_v \quad /3.28/$$

gdzie:

n_0 - objętościowa koncentracja osadzanego produktu w warstwie.

4. MODEL

W niniejszej części przedstawiony jest model procesu CVD, w którym zachodzi reakcja chemiczna zapisana w postaci wzoru /3.15/. Wyróżnione obszary, koncentracje reagentów oraz strumienie przeniesienia masy przedstawiono na rys. 4.1.

Mając określone wszystkie strumienie przenoszące reagenty /pkt. 3.1-3.4/ można teraz napisać równania ciągłości przepływu dla wyróżnionych obszarów:

substraty reakcji chemicznej

$$J_{0i} + J_{3i} = J_{1i} + J_{2i} \quad /4.1/$$

$$J_{2i} + J_{5i} = J_{3i} + J_{4i} \quad /4.2/$$

odprowadzane produkty

$$J_{0j} + J_{3j} = J_{1j} + J_{2j} \quad /4.3/$$

$$J_{2j} + J_{4j} = J_{3j} + J_{5j} \quad /4.4/$$

produkt osadzany

$$J_{3U} = J_{1U} \quad /4.5/$$

$$J_{4U} + J_7 = J_{3U} + J_{5U} + J_6 \quad /4.6/$$

$$J_6 = J_7 + J_V \quad /4.7/$$

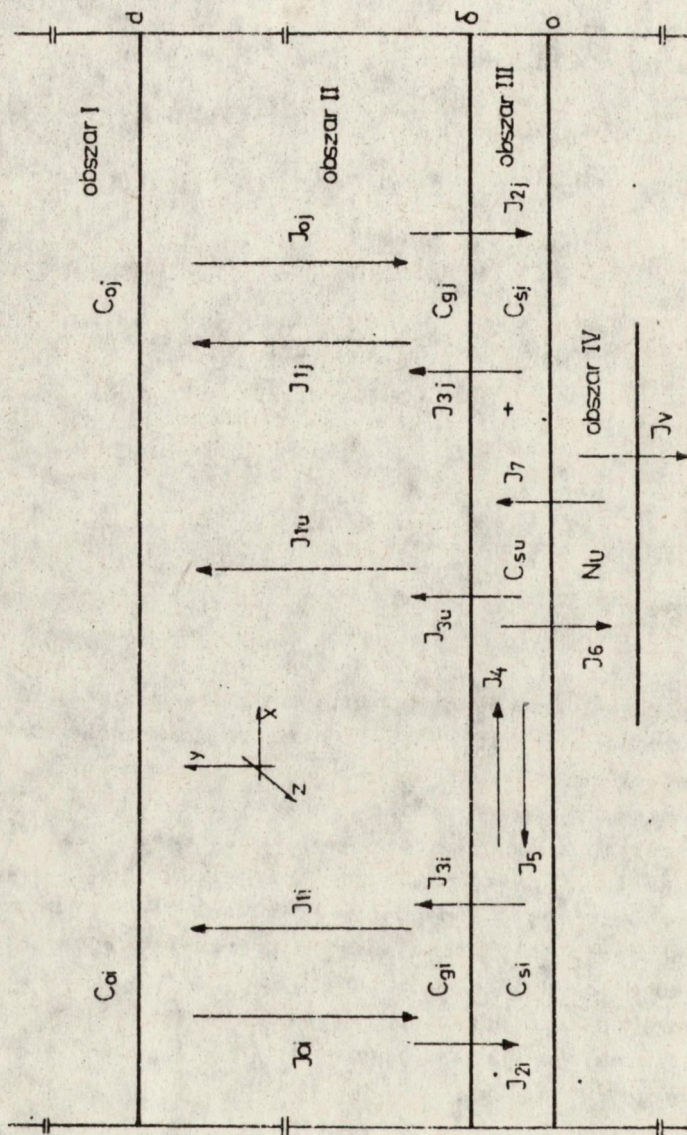
Dla uproszczenia równań końcowych pominięto readsorpcję zdesorbowanych molekuł osadzanego materiału, czyli przyjęto założenie, że strumień odprowadzający te molekuły do głównego strumienia gazu nośnego jest znacznie większy od strumienia ponownej ich adsorpcji. Błąd wprowadzany przez to założenie zostanie skorygowany przez dobranie odpowiednich wartości zastępczych współczynników doświadczalnych w części eksperymentalnej. Ponadto, w wielu przypadkach procesów CVD już strumień desorpcji osadzanego materiału może być pominięty jako mały w stosunku do strumienia wiązania.

Podstawiając wzory definiujące strumienie przeniesienia masy do równań /4.1-4.7/ otrzymuje się układ równań definiujący graf przepływu przedstawiony na rys. 4.2:

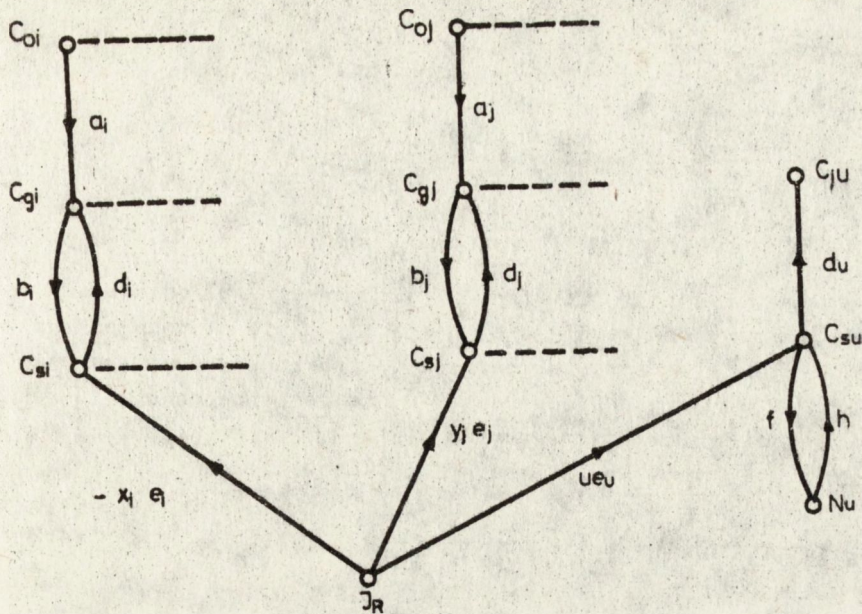
$$C_{gi} = a_i C_{0i} + d_i C_{si} \quad /4.8/$$

$$C_{si} = b_i C_{gi} - x_i e_i J_R \quad /4.9/$$

$$C_{gj} = a_j C_{0j} + d_j C_{sj} \quad /4.10/$$



Kys. 4.1. Wyróżnione w modelu obszary, koncentracje reagentów oraz strumienie przeniesienia masy



Rys. 4.2. Graf przepływów opisujący model z rys. 4.1

$$C_{sj} = b_j C_{gj} + y_j e_j J_R \quad /4.11/$$

$$C_{gu} = d_u C_{su} \quad /4.12/$$

$$C_{su} = u e_u J_R + h N_u \quad /4.13/$$

$$N_u = f C_{su} \quad /4.14/$$

gdzie:

$$a_i = \frac{g_{0i}}{g_{2i}} \frac{1}{\frac{g_{1i}}{g_{2i}} + f_i(\theta)}, \quad a_j = \frac{g_{0j}}{g_{2j}} \frac{1}{\frac{g_{1j}}{g_{2j}} + f_j(\theta)} \quad /4.15/$$

$$b_i = \frac{g_{2i}}{g_{3i}} f_i(\theta), \quad b_j = \frac{g_{2j}}{g_{3j}} f_j(\theta) \quad /4.16/$$

$$e_i = \frac{1}{g_{3i}}, \quad e_j = \frac{1}{g_{3j}} \quad /4.18/$$

$$d_U = \frac{g_{3U}}{g_{1U}}, \quad e_U = \frac{1}{g_6} \frac{1}{\frac{g_{3U}}{g_{6U}} + 1} \quad /4.19/$$

$$f = \frac{g_6}{g_V} \frac{1}{\frac{g_7}{g_V} + 1}, \quad h = \frac{g_7}{g_6} \frac{1}{\frac{g_{3U}}{g_6} + 1} \quad /4.20/$$

Dla zapewnienia pozornej liniowości otrzymanego układu równań /4.8-4.14/ pozostawiono w niejawnej postaci funkcje stopnia pokrycia powierzchni $f_1(\theta)$ oraz strumień reakcji J_R traktowany jest jak zmienna niezależna, przy czym należy pamiętać, że jest on funkcją powierzchniowych koncentracji reagentów /3.20-3.22/. Rozwiązaniem uzyskanego grafu przepływu są następujące wzory:

$$C_{s1} = \frac{a_i b_i}{1 - b_i d_i} C_{O1} - x_1 \frac{e_i}{1 - b_i d_i} J_R \quad /4.21/$$

$$C_{sj} = \frac{a_j b_j}{1 - b_j d_j} C_{Oj} + y_j \frac{e_j}{1 - b_j d_j} J_R \quad /4.22/$$

$$C_{sU} = u \frac{e_U}{1 - f h} J_R \quad /4.23/$$

$$N_U = u \frac{e_U f}{1 - f h} J_R \quad /4.24/$$

W równaniach /4.21-4.24/ występują następujące czynniki:

$$\frac{a_k b_k}{1 - b_k d_k} = \frac{1}{F_k} \quad /4.25/$$

$$\frac{e_k}{1 - b_k d_k} = \frac{1}{F_k} \left(r_{dk} - \frac{1 - f_k(\theta)}{g_k} \right) \quad /4.26/$$

$$\frac{e_U}{1 - f h} = \frac{1}{g_6} \frac{Z + 1}{(W + 1)(Z + 1) - Z} \quad /4.27/$$

Wprowadzone czynniki mają jednoznaczny sens fizyczny:

F_k - razem z funkcją stopnia pokrycia powierzchni $f_k(\theta)$ opisuje proces adsorpcji reagenta " X_k ":

$$F_k = \frac{g_{1k} g_{3k}}{g_{0k} g_{2k}} \alpha \exp \left(- \frac{E_{dk}}{R T_s} \right) \quad /4.28/$$

r_{dk} - opór dyfuzji w fazie gazowej opisujący transport reagenta " X_k " poprzez gazową warstwę dyfuzyjną:

$$r_{dk} = \left(\frac{g_{1k}}{g_{2k}} + 1 \right) \frac{1}{g_{0k}} \cong \text{const.} \quad /4.29/$$

W - współczynnik rozdziału osadzanego produktu między strumienie desorpcji i nukleacji:

$$W = \frac{g_{3U}}{g_6} \alpha \exp \left(\frac{E_m + E_{cr} - E_{dU} - E_{adU}}{R T_s} \right) \quad /4.30/$$

Z - współczynnik rozdziału osadzanego produktu między strumienie dysocjacji zarodków i wiązania:

$$Z = \frac{g_7}{g_v} = \alpha \exp \left(\frac{E_{cr} - E_v}{R T_s} \right) \quad /4.31/$$

Związek między strumieniem wiązania J_v a zmienną J_R uzyskuje się poprzez kombinację wzorów /3.26/ oraz /4.14, 4.19, 4.20, 4.24/:

$$J_v = \frac{u}{(W + 1)(Z + 1) - Z} J_R \quad /4.32/$$

Wzór /4.32/ upraszcza się w następujących przypadkach:

I. Gdy strumień desorpcji osadzanego produktu jest dostatecznie mały względem strumienia zarodkowania:

$$W \ll 1 \quad /4.33/$$

czyli

$$J_v = u J_R \quad /4.34/$$

Należy zauważyć, że wykładnik czynnika W /4.30/ może być oszacowany jako większy od zera, gdyż energia aktywacji adsorpcji E_{adU} jest mała, a energia aktywacji migracji powierzchniowej E_m jest porównywalna z energią chemisorpcji E_{dU} [81].

II. Gdy energia heterogenicznego tworzenia zarodka o wymiarach krytycznych E_{cr} jest mała w porównaniu z energią wiązania E_v , czyli np. przy homoepitaksji na zdeorientowanych podłożach:

$$Z \ll 1 \quad /4.35/$$

i wtedy

$$J_v = \frac{u}{W + 1} J_R \quad /4.36/$$

Jeżeli energia E_{cr} jest dostatecznie mała, to czynnik W /4.30/ może być słabo zależny od temperatury podłoża [81]. W takim przypadku strumień wiązania różni się tylko o stałą od strumienia J_R i proces nukleacji może być pominięty w opracowywanym modelu.

Biorąc pod uwagę, że błędy ilościowe spowodowane przyjętymi w modelu założeniami upraszczającymi będą skorygowane przez dopasowanie wartości współczynników zastępczych do zbioru punktów doświadczalnych otrzymanych w danych warunkach technologicznych, można zastosować liniowe przybliżenie funkcji $f(\Theta)$:

$$f_k(\Theta) = f(\Theta) = 1 - \Theta \quad /4.37/$$

$$\Theta = \frac{1}{C_{0ef}^0} \left(\sum_i C_{s1i} + \sum_j C_{sj} \right) \quad /4.38/$$

Przybliżenie to powinno spełniać następujące wymagania jakościowe:

$$f(\Theta) \xrightarrow{\sum_i C_{s1i} + \sum_j C_{sj} \rightarrow 0} 1 \quad /4.39/$$

$$f(\Theta) \xrightarrow{\sum_i C_{s1i} + \sum_j C_{sj} \rightarrow \infty} 0 \quad /4.40/$$

Dla otrzymania rozwiązań analitycznych przydatnych w praktyce można pominąć wpływ wypadkowej szybkości reakcji chemicznej na stopień pokrycia powierzchni Θ . W tym wypadku otrzymuje się następujące równanie:

$$\Theta = \frac{\sum_i s_i C_{0i} + \sum_j s_j C_{0j}}{1 + \sum_i s_i C_{0i} + \sum_j s_j C_{0j}} \quad /4.41/$$

gdzie:

$$s_i = \frac{1}{C_{ef}^0 F_i}, \quad s_j = \frac{1}{C_{ef}^0 F_j} \quad /4.42/$$

Wzór /4.41/ spełnia wymagania jakościowe określone wzorami /4.37-4.39/, /4.40/, gdyż wszystkie składniki sum są dodatnie. Przyjęcie uproszczonego wzoru na Θ /4.41/ powoduje błędy ilościowe, które są tym mniejsze im stan układu fizycznego jest bliższy stanowi równowagi termodynamicznej.

Podstawiając wzory /4.25-4.27/ do równań /4.21-4.24/ i przyjmując przybliżenia /4.37/ i /4.41/ otrzymuje się ostatecznie następujący układ równań:

$$C_{s1} = \frac{S}{F_1} \left(C_{O1} - \frac{x_1 r_{d1}}{s_1} J_R \right) \quad /4.43/$$

$$C_{sj} = \frac{s}{F_j} \left(C_{Oj} + \frac{y_1 r_{d1}}{s_j} J_R \right) \quad /4.44/$$

$$C_{sU} = \frac{u}{g_6} \frac{Z + 1}{(W + 1)(Z + 1) - Z} J_R \quad /4.45/$$

$$J_R = g_u \prod_1 C_{s1}^{x_1} - g_5 C_{sU} \prod_j C_{sj}^{y_j} \quad /4.46/$$

$$J_V = \frac{u}{(W + 1)(Z + 1) - Z} J_R \quad /4.47/$$

W równaniach tych wprowadzono czynniki opisujące nasycenie się powierzchni podłoża reagentami:

$$S = 1 - \Theta = \frac{1}{1 + \sum_i s_i C_{O1} + \sum_j s_j C_{Oj}} \quad /4.48/$$

$$s_k = \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta / g_{Ok} r_{dk}} = \frac{1}{1 + \left(\sum_i s_i C_{O1} + \sum_j s_j C_{Oj} \right) / t_k} \quad /4.49/$$

gdzie:

$$t_k = 1 + \frac{g_{2k}}{g_{1k}} \approx \text{const.} \quad /4.50/$$

Należy zauważyć, że jeżeli odwrotna reakcja chemiczna zachodzi między zaadsorbowanymi produktami a podłożem, które występuje w związku z tym w dużym nadmiarze, to wzór /4.46/ przyjmuje postać:

$$J_R = g_u \prod_1 C_{si}^{x_i} - g_5 \prod_j C_{sj}^{y_j} \quad /4.51/$$

Natomiast, dla reakcji silnie egzotermicznej, czyli nieodwracalnej, można przyjąć:

$$J_R = g_4 \prod_1 C_{si}^{x_i} \quad /4.52/$$

Opracowanie modelu procesu CVD, w którym zachodzi kilka reakcji chemicznych polega na odpowiedniej rozbudowie układu równań /4.43-4.47/. W takim przypadku zmienna J_R będzie sumą strumieni związanych z kolejnymi reakcjami chemicznymi, przy czym każdy strumień będzie określony wzorem /4.46, 4.51/ lub /4.52/. Analiza prostych układów reakcji chemicznych została przedstawiona w pracach [54, 53, 82].

W celu otrzymania wzoru na szybkość wzrostu warstwy należy wstawić równania /4.43-4.45/ do równania /4.46/ lub któregoś z równań uproszczonych /4.51, 4.52/, w zależności od rodzaju modelowanej reakcji chemicznej. Jeśli teraz wykorzysta się któryś ze wzorów wiążących $J_V - J_R$ /4.47, 4.36, 4.34/ i podstawią się J_V pod J_R , to otrzyma się równanie nieliniowe na strumień wiązania odpowiadający szybkości wzrostu warstwy. Otrzymane równanie może być rozwiązane analitycznie w przypadku reakcji chemicznych, pierwszego, pseudo-pierwszego lub drugiego rzędu [55]. W przypadku reakcji chemicznych wyższego rzędu można je rozwiązywać numerycznie.

Zaletą przedstawionej metody modelowania jest możliwość określenia sensu fizycznego wszystkich członów otrzymywanego wzoru na szybkość wzrostu warstwy. Podobnie jak poszczególne współczynniki przeniesienia masy, wszystkie czynniki występujące w końcowym układzie równań /4.43-4.49/ mogą być opisane w następujący sposób:

$$r_{dk} = A_{0k} \exp (K_{0k} / R T_s) \quad /4.53/$$

$$F_k = A_{1k} \exp (K_{1k} / R T_s) \quad /4.54/$$

$$S_k = A_{2k} \exp (K_{2k} / R T_s) \quad /4.55/$$

$$W = A_3 \exp (K_3 / R T_s) \quad /4.56/$$

$$Z = A_4 \exp (K_4 / R T_s) \quad /4.57/$$

$$t_k = A_{5k} \quad /4.58/$$

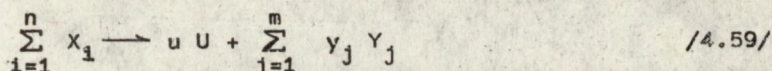
gdzie:

A_{jk}, K_{jk} - zastępcze współczynniki eksperymentalne.

Wprowadzenie współczynników zastępczych do opisu matematycznego jest celowe z tego względu, że bezpośrednio stosowanie wzoru teoretycznego wymagałoby znajomości wszystkich stałych fizycznych występujących w opisie współczynników przenoszenia masy. Po wyróżnieniu w otrzymanym wzorze teoretycznym czynników opisujących kolejne procesy zachodzące podczas wzrostu warstwy zaproponowano pogrupowanie ich w odpowiednie współczynniki zastępcze. Wartość tak określonych współczynników można dobrać do zestawu danych doświadczalnych. Ta metoda postępowania jest zilustrowana przykładami przedstawionymi w części trzeciej niniejszej pracy.

4.1. Uogólniony wzór na szybkość wzrostu warstwy

Uogólniony wzór na szybkość wzrostu warstwy zostanie wyprowadzony dla następującej reakcji chemicznej:



Ponieważ reakcja /4.59/ jest nieodwracalna, to:

$$J_R = g_4 \prod_{i=1}^n C_{si} \quad /4.60/$$

Podstawiając /4.43/ do /4.60/ i pomijając wyrażenia zawierające wyższe potęgi J_R otrzymuje się liniowe przybliżenie rozwiązania:

$$J_R = \frac{1}{r_r s^{-n} \prod_{i=1}^n C_{oi}^{-1} + \sum_{i=1}^n r_{di} s_i^{-1} C_{oi}^{-1}} \quad /4.61/$$

gdzie:

$$r_r = \frac{1}{g_4} \prod_{i=1}^n F_i = A_r \exp (K_r / T_s) \quad /4.62/$$

Otrzymane rozwiązanie przybliżone jest słuszne dla dostatecznie małych szybkości reakcji chemicznej:

$$J_R < \frac{s_1 C_{oi}}{x_1 r_{di}} \epsilon \quad /4.63/$$

gdzie ξ jest współczynnikiem, którego wartość zależy od rzędu reakcji chemicznej oraz żądanej dokładności obliczeń. Na przykład, dla żądanej dokładności obliczeń lepszej od 10% oraz reakcji drugiego rzędu ($n=2$), współczynnik ξ ma wartość 0,24, a dla rzędu "n" równego 4 ma wartość 0,1. Warunek /4.63/ musi być spełniony dla wszystkich substratów reakcji chemicznej.

Wstawiając wzór /4.61/ do /4.47/ uzyskuje się uogólniony wzór na szybkość wzrostu warstwy:

$$J_v = L \frac{u}{r_r s^{-n} \prod_{i=1}^n C_{O_i}^{-1} + \sum_{i=1}^n r_{d_i} s_i^{-1} C_{O_i}^{-1}} \quad /4.64/$$

$$L = \frac{1}{(W + 1)(Z + 1) - Z} \quad /4.65/$$

$$s = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n s_i C_{O_i}} \quad /4.66/$$

$$s_i = \frac{1}{1 + \left(\sum_{k=1}^n s_k C_{O_k} \right) / t_i} \quad /4.67/$$

Wzór /4.64/ został wyprowadzony dla nieodwracalnej reakcji chemicznej, ale jak zostanie to wykazane w części trzeciej niniejszej pracy może on być stosowany dla reakcji odwracalnych pod warunkiem, że reakcja odwrótka jest pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu. Poza założeniami przyjętymi przy opisie współczynników przenoszenia masy /pkt. 3/, podczas wyprowadzenia wzoru /4.64/ zostały przyjęte dodatkowe dwa założenia upraszczające:

- I. Reagenty zajmują podczas adsorpcji ten sam typ miejsc powierzchniowych i nie dysocjują.
- II. Szybkość reakcji chemicznej jest dostatecznie mała i spełnia warunek /4.63/.

4.2. Warunek ograniczający obszar dyfuzyjny

Szybkość wzrostu warstwy limitowana jest przez dyfuzyjny transport reagentów w fazie gazowej gdy spełnione są następujące warunki:

- I. Liczba miejsc powierzchniowych zajętych przez zaadsorbowane reagenty jest mała w stosunku do liczby miejsc wolnych:

$$\sum_1 s_1 C_{O1} + \sum_j s_j C_{Oj} \ll 1 \quad /4.68/$$

czyli

$$f(\Theta) \cong 1 \quad \text{oraz} \quad s_1 \cong s \cong 1 \quad /4.69/$$

II. Reakcja chemiczna może przebiegać dostatecznie szybko /duże g_A /, czyli:

$$r_r \prod_{i=1}^n C_{O1}^{-1} \ll \sum_{i=1}^n r_{di} C_{O1}^{-1} \quad /4.70/$$

III. Kondensacja osadzanego materiału jest łatwa /duże g_6 /, czyli:

$$W \ll 1 \quad /4.71/$$

a więc

$$L \cong 1 \quad /4.72/$$

Dla spełnionego w warunkach dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu założenia, że całkowita ilość reagentów dostarczonych do powierzchni podłoża ulega adsorpcji, reakcji chemicznej i kondensacji, otrzymuje się następujący wzór na szybkość wzrostu:

$$J_{V, \max} = \frac{u}{\sum_{i=1}^n r_{di} C_{O1}^{-1}} \quad /4.73/$$

Jak widać, wzór /4.73/ wynika bezpośrednio ze wzoru uogólnionego /4.64/ przy spełnionych warunkach /4.69-4.72/.

W trzeciej części niniejszej pracy zostanie wykazane, że dla reakcji chemicznej pierwszego rzędu szybkość wzrostu warstwy jest odwrotnie proporcjonalna do sumy oporów procesów fizyko-chemicznych zachodzących podczas wzrostu warstwy:

$$J_V = \frac{C_0}{r_d + r_s} \quad /4.74/$$

gdzie:

$$r_s = r_r + r_v + r_{ad} \quad /4.75/$$

W obszarze dyfuzyjnym, gdy występuje przewaga dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu, opór dyfuzyjny reagentów w fazie gazowej r_d jest większy od sumy oporów procesów powierzchniowych r_s . W temperaturze przejścia T_{tr} oddzielającej obszar dyfuzyjny od obszaru kinetycznego

opory te są sobie równe, a więc szybkość wzrostu warstwy jest wtedy dwukrotnie mniejsza niż przy czysto dyfuzyjnym typie kontroli wzrostu /4.73/. Spostrzeżenie to pozwala na sformułowanie ogólnego warunku na temperaturę przejścia:

$$J_v \mid T_{tr} = \frac{1}{2} \frac{u}{\sum_{i=1}^n r_{di} C_{O1}^{-1}} \quad /4.76/$$

Należy podkreślić, że taka definicja granicy obszaru dyfuzyjnego jest w pełni zgodna z definicją podaną przez van den Brakels i opisaną w pierwszej części niniejszej pracy /pkt 3.3/.

Warunek /4.76/ jest spełniony w temperaturze przejścia i pozwala na analityczny opis granicy obszaru dyfuzyjnego dla epitaksji krzemu z fazy gazowej co umożliwiło optymalizację parametrów technologicznych tego procesu.

5. Dyskusja modelu

Przedstawioną metodę można wykorzystać do modelowania każdego procesu CVD, w którym możliwe jest opisanie strumieni przenoszących reagenty jako proporcjonalnych do stężenia odpowiedniego reagenta w wyróżnionym obszarze. W przypadku gdy strumień masy proporcjonalny jest do różnicy stężeń reagentów w dwóch sąsiednich obszarach, to może on być interpretowany jako superpozycja dwóch przeciwnych strumieni.

Przy opisie współczynników przenoszenia masy przyjęto kilka ogólnych założeń upraszczających, które powinny być spełnione w każdym reaktorze o dużym przepływie gazu nośnego. Założenia dotyczące fazy gazowej są analogiczne do założeń przyjętych w modelu warstwy dyfuzyjnej opracowanym przez Eversteyna [16, 66] i wykorzystywanym przez van der Putte, Gilinga i Bloema [30] do opisu dyfuzji reagentów w fazie gazowej.

Założenie o braku reakcji chemicznych w fazie gazowej zostało przyjęte w celu skonkretyzowania opisu, gdyż w typowych procesach CVD jest ono spełnione. Gdy reakcje chemiczne przebiegają również w fazie gazowej możliwe są dwie drogi postępowania:

- a/ jeśli podstawowa reakcja chemiczna przebiega na powierzchni rosnącej warstwy, to można pozostawić powyższe założenie, gdyż wpływ pozostałych reakcji chemicznych na obserwowaną szybkość wzrostu warstwy będzie uwzględniony przez dobranie odpowiednich wartości współczynników zastępczych;
- b/ jeżeli nie można pominąć reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej to należy wyróżnić dodatkowo obszar fazy gazowej, w którym

one przebiegają. Z każdym reagentem występującym w tym obszarze i podlegającym reakcji chemicznej związany byłby dodatkowy węzeł w grafie przepływu. Metoda modelowania pozostałaby bez zmiany lecz otrzymane rozwiązanie byłoby bardziej skomplikowane. Należy podkreślić, że w typowym procesie CVD dąży się do uniknięcia występowania reakcji w fazie gazowej, gdyż adsorpcja aglomeratów osadzanego produktu powoduje znaczne pogorszenie struktury krystalicznej otrzymywanych warstw.

Przyjęcie liniowego przybliżenia funkcji stopnia pokrycia powierzchni $f(\Theta)$ umożliwia otrzymanie analitycznego wzoru na zależność szybkości wzrostu warstwy od parametrów technologicznych procesu. Ponieważ celem modelowania jest otrzymanie możliwie najprostszego opisu procesu zapewniającego dokładność obliczeń umożliwiającą ich praktyczne zastosowanie, to uzyskanie dobrej zgodności modelu z doświadczeniem dla badanych warunków technologicznych usprawiedliwia nawet dalej idące uproszczenia.

Przy wyprowadzaniu uproszczonego układu równań /4.43-4.47/ oraz wynikającego z niego wzoru uogólnionego dla dowolnego rzędu reakcji chemicznej /4.64/ przyjęto również założenie, że wszystkie reagenty zajmują podczas adsorpcji ten sam rodzaj miejsc powierzchniowych i nie dysocjują. Upraszcza ono wzory definiujące czynniki S oraz S_1 /4.48, 4.49, 4.66, 4.67/. Przyjmując założenie, że proces adsorpcji zachodzi w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej można w bezpośredni sposób wykorzystać równania izoterm adsorpcji określających stopień pokrycia powierzchni Θ /patrz część I, pkt 3.2/. W takim przypadku wzór na szybkość wzrostu warstwy można wyprowadzić z układu równań /4.43, 4.47/ lub ze wzoru /4.64/, jednakże zmieniają się wzory określające czynniki S oraz S_1 :

$$S = f(\Theta) \quad /5.1/$$

$$S_1 = \frac{f(\Theta)}{1 - [1 - f(\Theta)] \theta_{O_1}^{-1} \tau_{d_1}^{-1}} \quad /5.2/$$

Jeżeli wypadkowa szybkość reakcji chemicznej jest duża i nie spełnia warunku /4.63/, to nie można korzystać ze wzoru /4.64/ opisującego szybkość wzrostu warstwy. Należy wtedy wzór ten wyprowadzać z układu równań /4.49-4.55/ i może wystąpić konieczność uwzględnienia wpływu szybkości reakcji na stopień pokrycia powierzchni Θ .

Oczywistym jest, że przedstawiony układ równań /4.43-4.49/ oraz wzór /4.64/ należy dostosować do każdego modelowanego procesu CVD. Na przykład, jeżeli do komory reakcyjnej nie wprowadza się reagentów będących produktami reakcji chemicznej, to przy dużym przepływie

gazu nośnego ich stężenia w obszarze głównego strumienia gazu C_{O_2} są bliskie zera i rozwiązywany układ równań ulega uproszczeniu. Podobnie, jeśli dany reagent jest gazem nośnym występującym w dużym nadmiarze, to w rozwiązywanym układzie równań należy opuścić wszystkie czynniki związane z tym reagentem, gdyż jego stężenia w poszczególnych obszarach nie wpływają na kinetykę badanego procesu.

Jak już wspomniano w pkt. 4, przedstawiona metoda może być również wykorzystana do modelowania układu kilku reakcji chemicznych poprzez odpowiednią rozbudowę układu równań /4.43-4.49/. Jednakże w przypadku gdy w badanym procesie przebiega kilka reakcji chemicznych lecz tylko jedna z nich ma decydujący wpływ na kinetykę wzrostu warstwy należy wszystkie pozostałe pominąć i skorzystać z własności współczynników zastępczych. Ten sposób postępowania został z powodzeniem zastosowany przy opracowywaniu modelu epitaksjalnego wzrostu krzemu w układzie $SiCl_4-HCl-H_2$. [53].

Warto podkreślić, że na początku pracy doświadczalnej korzystna jest próba zastosowania możliwie najprostszego modelu i kolejne rozbudowywanie go aż do uzyskania pełnej zgodności z eksperymentem.

Załącznik A

Dany jest następujący układ równań liniowych:

$$x_i = \sum_{j=0}^n t_{ij} x_j \quad /A1/$$

gdzie:

$$i = 1, 2, 3 \dots, n$$

Zmienna x_0 jest jedyną w układzie zmienną niezależną. Jeśli współczynniki t_{ij} są operatorami całkowo-różniczkowymi, to powyższy układ równań /A1/ może zostać przekształcony w liniowy układ równań algebraicznych za pomocą przekształcenia Laplace'a, a przy czym warunki początkowe modyfikują współczynniki t_{i0} [76].

Układ liniowych równań algebraicznych /A1/ może zostać przedstawiony w postaci graficznej za pomocą grafu przepływu. Zmienne reprezentowane są za pomocą węzłów grafu przepływu, natomiast gałęzie grafu łączące węzły odpowiadają związkom między zmiennymi. Gałąź grafu przepływu określona jest współczynnikiem t_{ij} zwanym transmitancją oraz posiada kierunek zaznaczony strzałką.

Podczas budowy i rozwiązywania grafu przepływu obowiązują następujące reguły podstawowe [76]:

- a/ korespondencji /rys. 1Aa/,
- b/ korespondencji wielogałęziowej /rys. 1Ab/,
- c/ sumowania /rys. 1Ac/,
- d/ iloczynu /rys. 1Ad/,
- e/ redukcji pętli elementarnej /rys. 1Ae/.

Reguły te przedstawione są kolejno na rys. 1A.

Graf przepływu przedstawiony na rys. 2A jest zdefiniowany przez następujący układ równań:

$$x_1 = t_{10} x_0 \quad /A2/$$

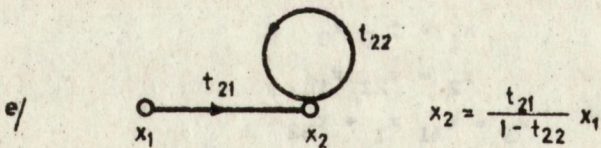
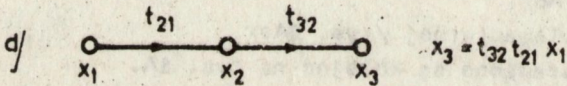
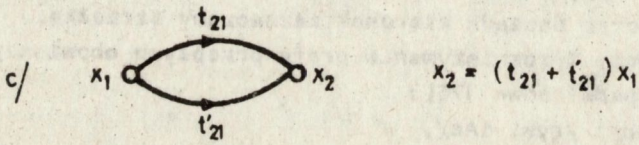
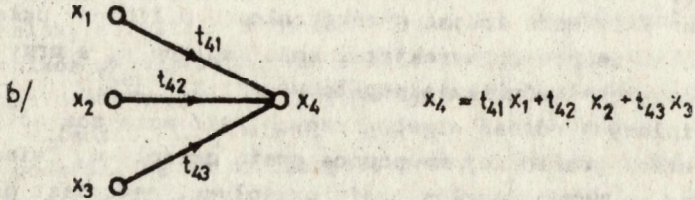
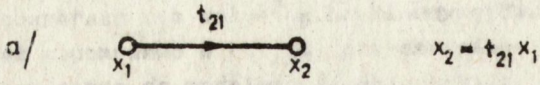
$$x_2 = t_{21} x_1 \quad /A3/$$

$$x_3 = t_{31} x_1 + t_{32} x_2 \quad /A4/$$

$$x_4 = t_{42} x_2 + t_{43} x_3 \quad /A5/$$

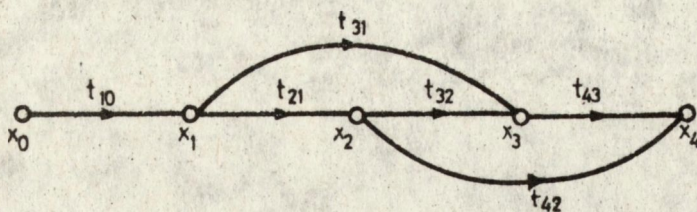
Na rys. 2Ae przedstawiono pełny graf przepływu. Graf otrzymany po redukcji węzła x_2 przedstawiony jest na rys. 2Ab. Graf zredukowany będący rozwiązaniem układu równań /A2-A5/ względem zmiennej x_4 przedstawiony jest na rys. 2Ac, na którym wprowadzono transmitancję grafu t_{40} :

$$t_{40} = t_{41} t_{10} \quad /A6/$$

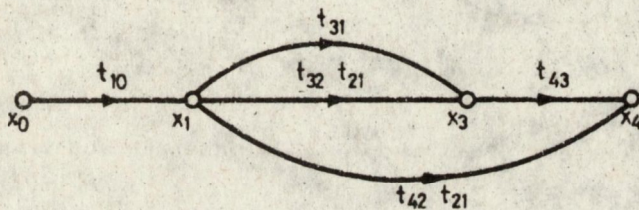


Rys. 1A. Ilustracja podstawowych reguł obowiązujących w technice grafów przepływu

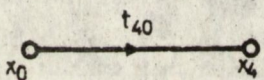
a/



b/



c/



Rys. 2A. Graf przepływu zdefiniowany układem równań /A2-A5/:

a. Pełny graf przepływu

b. Graf otrzymany po redukcji węzła x_2

c. Graf zredukowany opisany wzorami /A6, A7/

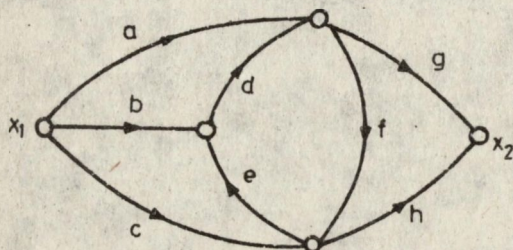
gdzie:

$$t_{41} = t_{31} + t_{32} t_{21} t_{43} + t_{42} t_{21}$$

/A7/

Redukcję grafów zawierających pętle ułatwiają następujące reguły uzupełniające [75]:

I. Gdy pętla utworzona jest z wielu gałęzi, które stanowią krzywą zamkniętą, oblicza się tylko transmitancje ścieżek otwartych przechodzących przez tę pętlę, a następnie dzieli się wynik przez jedność minus transmitancję pętli.



Rys. 3A. Graf posiadający transmitancję /AB/

Przykład:

Graf przepływu przedstawiony na rys. 3A ma następującą transmitancję:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{a g + a f h + b d g + b d f h + c h + c e d g}{1 - d e f} \quad /A8/$$

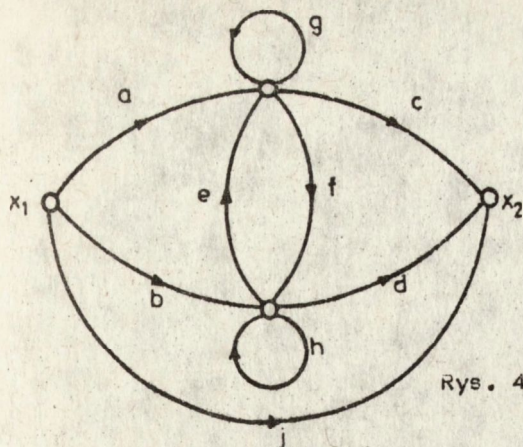
II. Jeżeli graf zawiera pętle elementarne, to można najpierw obliczyć transmitancję grafu zmodyfikowanego, który nie zawiera pętli, a następnie wpisać w mianowniki transmitancji ścieżek przechodzących przez węzły z pętlami elementarnymi czynniki redukcji pętli.

Przykład:

Transmitancja grafu przepływu z rys. 4A, przy pominięciu pętli elementarnych, wynosi:

$$\frac{x_2}{x_1} = j + \frac{a c + a f d + b d + b e c}{1 - e f} \quad /A9/$$

Ze względu na pętle elementarne dopisujemy mianowniki /1-g/ w wyrażeniach dotyczących ścieżek przechodzących przez węzeł górny, a mianowniki /1-h/ w wyrażeniach dotyczących ścieżek przechodzących przez



Rys. 4A. Graf przepływu posiadający transmitancję /A10/

węzeł dolny. Otrzymana w ten sposób transmitancja grafu wynosi:

$$\frac{x_2}{x_1} = j + \frac{\frac{a c}{1-g} + \frac{a f d + b e c}{(1-g)(1-h)} + \frac{b d}{1-h}}{1 - \frac{e f}{(1-g)(1-h)}} \quad /A10/$$

Przedstawione powyżej w dużym skrócie podstawowe własności grafów przepływu pozwalają na szybkie i łatwe rozwiązywanie układów równań otrzymywanych przy modelowaniu procesów CVD.

CZĘŚĆ III: WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA MODELU DLA PRZYPADKÓW
SZCZEGÓLNYCH PROCESU CVD

	Str.
1. Wprowadzenie	70
2. Reakcja chemiczna pierwszego rzędu	70
2.1. Przykład - osadzenie krzemu polikrystalicznego	72
3. Reakcja chemiczna drugiego rzędu	76
3.1. Przykład - trawienie krzemu gazowym HCl	77
3.2. Adaptacja wzoru uogólnionego	78
4. Reakcja chemiczna pseudo-pierwszego rzędu	83
4.1. Przykład - epitaksja krzemu z SiCl_4	83
5. Przykład zastosowania modelu do optymalizacji parametrów procesu epitaksji krzemu	90

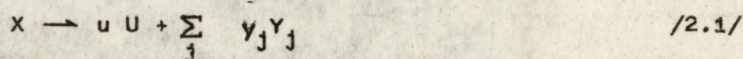
1. WPROWADZENIE

W części II niniejszej pracy przedstawiono ogólny model procesu CVD, w którym zachodzi reakcja chemiczna typu /II.3.15/. Wykazano, że proces CVD może być opisany układem równań /II.4.43-4.47/, który pozwala na wyprowadzenie uogólnionego wzoru na szybkość wzrostu warstwy /II. 4.64/ dla reakcji nieodwracalnej. Jak zostanie to wykazane w niniejszej części, wzór /II. 4.64/ może być łatwo zaadaptowany do opisu przypadku reakcji odwracalnej pod warunkiem, że reakcja odwrotna jest pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu.

Obecnie przedstawiona będzie weryfikacja doświadczalna modelu procesu CVD dla przypadków reakcji chemicznych pierwszego, drugiego i pseudo-pierwszego rzędu. Układ równań /II. 4.43-4.47/ będzie każdorazowo adaptowany do omawianego przypadku, przy czym jeśli produkt osadzany U będzie występował w dużym nadmiarze jako faza stała, to we wzorze /II. 4.46/ będzie pomijane jego stężenie C_{SU} .

2. REAKCJA CHEMICZNA PIERWSZEGO RZĘDU

Przykładem reakcji chemicznej pierwszego rzędu jest egzotermiczna reakcja pyrolizy:



W przypadku reakcji silnie egzotermicznej $\Delta G^0 < 0$ można przyjąć, że jest to reakcja nieodwracalna $/g_5 \ll g_4/$, czyli:

$$J_R = g_4 C_{SX} \quad /2.2/$$

$$C_{SX} = \frac{S}{F_X} \left(C_{OX} - \frac{r_{dX}}{S_X} J_R \right) \quad /2.3/$$

Podstawiając równanie /2.3/ do /2.2/ otrzymuje się:

$$J_R = \frac{C_{OX}}{\frac{r_r}{S} + \frac{r_{dX}}{S_X}} \quad /2.4/$$

gdzie:

$$r_r = \frac{F_X}{g_4} \alpha \exp \left(\frac{G_s^- + \Delta G^0}{R T_s} \right) \quad /2.5/$$

Uwzględniając wzory /II. 4.47/ i /II. 4.65/ można łatwo zauważyć, że otrzymany wzór /2.4/ w bezpośredni sposób wynika z uogólnionego wzoru /II. 4.64/.

Przy modelowaniu procesu homoepitaksji, jak również i w innych przypadkach nanoszenia warstw krystalicznych, można się spodziewać, że energia tworzenia zarodka o wymiarach krytycznych jest znacznie mniejsza od energii wiązania atomów osadzanego materiału. Na podstawie wzoru /II. 4.31/ można więc założyć, że:

$$Z \ll 1, \text{ a więc } L = \frac{1}{W + 1} \quad /2.6/$$

Wstawiając wzory /2.4/ oraz /2.6/ do wzoru /II. 4.47/ otrzymuje się wzór określający szybkość wzrostu nanoszonej warstwy:

$$J_v = \frac{u C_{OX}}{r_{dX} + r_r + r_v + r_{ad}} \quad /2.7/$$

gdzie:

$$r_v = (r_{dX} + r_r) W \quad /2.8/$$

$$r_{ad} = (r_r + r_{dX})(W + 1) s_X C_{OX} = B(T_s) C_{OX} \quad /2.9/$$

r_v - opór migracji powierzchniowej i nukleacji

r_{ad} - opór adsorpcji wynikający z blokowania miejsc powierzchniowych przez zaadsorbowane reagenty

Czynniki występujące we wzorach /2.7-2.9/ określone są wzorami /II. 4.53-4.58, II. 4.62/ i mają jednoznaczny sens fizyczny, który można udowodnić uwzględniając stopniowo w modelu kolejne zjawiska mogące limitować szybkość wzrostu warstwy.

Gdy opór dyfuzji reagentów w fazie gazowej jest większy od sumy oporów procesów powierzchniowych występuje przewaga dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu i taki zakres parametrów technologicznych procesu nazywany jest obszarem dyfuzyjnym. Zmiana typu kontroli wzrostu na kinetyczny zachodzi w temperaturze nazwanej temperaturą przejścia w której:

$$r_{dX} = r_r + r_v + r_{ad} \quad \Bigg|_{T_{tr}} \quad /2.10/$$

Wzór /2.10/ wynika również z ogólniejszego warunku na temperaturę przejścia T_{tr} , zaproponowanego w pkt. 4.2 drugiej części niniejszej pracy:

$$\frac{u C_{OX}}{r_{dX} + r_r + r_v + r_{ad}} \quad \Bigg|_{T_{tr}} = \frac{1}{2} \frac{u C_{OX}}{r_{dX}} \quad /2.11/$$

Wyznaczając C_{Ox} ze wzoru /2.10/ i podstawiając je do wzoru /2.7/ otrzymuje się równanie na krytyczną szybkość wzrostu warstwy, przy której następuje zmiana typu kontroli wzrostu z dyfuzyjnego na kinetyczny:

$$J_{tr} = \frac{1}{2B} \left(1 - \frac{r_r + r_v}{r_{dX}} \right) \quad /2.12/$$

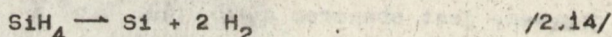
Ponieważ wraz ze zmianą temperatury podłoża ulegają zmianie wartości oporów r_r i r_v , to istnieje taka temperatura T_p , po przekroczeniu której nie można zapewnić dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu, gdyż krytyczna szybkość wzrostu staje się ujemna. Temperatura bieguna T_p jest to więc temperatura powierzchni podłoża, w której:

$$r_r + r_v = r_{dX} \quad \Bigg| \quad T_p \quad /2.13/$$

Temperaturę bieguna danego procesu CVD można zmienić stosując inną szybkość przepływu gazu nośnego określając grubość gazowej warstwy dyfuzyjnej, czyli zmieniając r_{dX} , lub zmieniając stosowaną orientację krystalograficzną podłoża, czyli wpływając na wartość sumy r_r i r_v .

2.1. Przykład - pyroliza silanu

W celu weryfikacji doświadczalnej modelu procesu CVD z reakcją chemiczną pierwszego rzędu wykorzystano [81] dane doświadczalne Adamczewskiej i Budzyńskiego [83, 84], którzy stosowali reakcję pyrolizy silanu do nanoszenia krzemowych warstw polikrystalicznych o grubości 0.5-0.6 μm na amorficzny SiO_2 :



Reakcja /2.14/ jest reakcją silnie egzotermiczną. Jej zmiana standardowej entalpii swobodnej jest ujemna i wynosi od 96 do 120 kJ/mol [28] w zakresie temperatur od 500 do 750°C.

Jako gaz nośny stosowano azot [83, 84]. Jednocześnie stosowano małe stężenia SiH_4 w N_2 w celu uniknięcia występowania homogenicznej reakcji chemicznej w fazie gazowej.

Dzieląc strumień wiązania atomów krzemu /2.7/ przez objętościową koncentrację krzemu w warstwie otrzymuje się wzór na szybkość wzrostu warstwy:

$$v = \frac{C_{OSiH_4}}{r_{dSiH_4} + r_r + r_v + B C_{OSiH_4}} \quad /2.15/$$

Biorąc pod uwagę fakt egzotermiczności reakcji chemicznej /2.14/ czynniki występujące we wzorze /2.15/ zostały opisane następującymi współczynnikami zastępczymi:

$$r_{dSiH_4} = 7.0 \times 10^{-4} \quad /2.16/$$

$$r_r = \exp (33.3 - 41.11 \times 10^3/T_s) \quad /2.17/$$

$$r_v = \exp (-38.2 + 25.35 \times 10^3/T_s) \quad /2.18/$$

$$B = \exp (-17.4 + 10.70 \times 10^3/T_s) \quad /2.19/$$

gdzie:

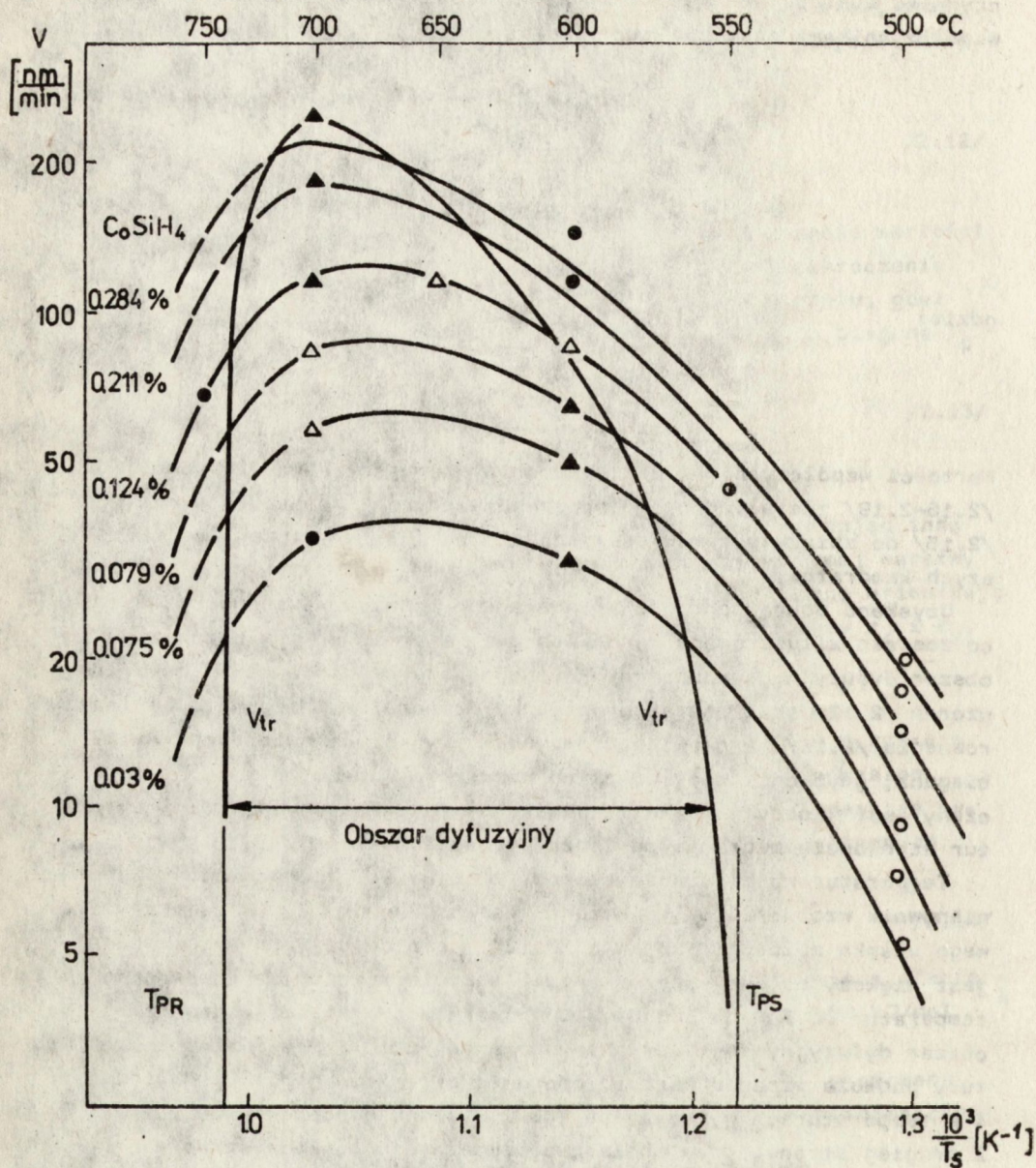
$$v = \frac{nm}{\text{min}}$$

$$[C_{OSiH_4}] = \% \text{ ułamek molowy}$$

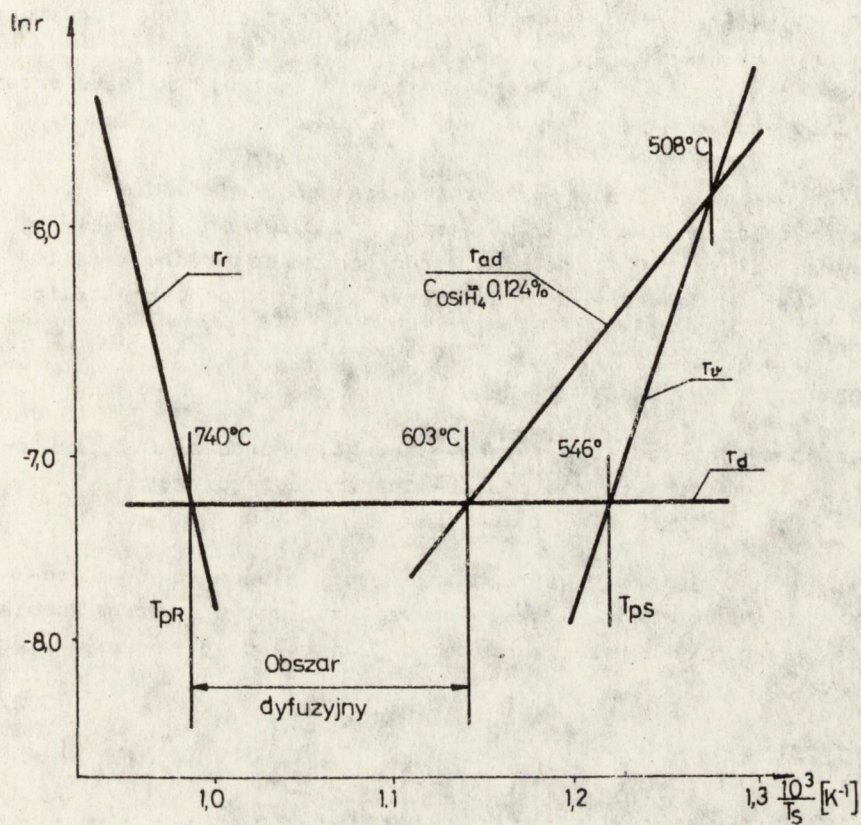
Wartości współczynników zastępczych występujących we wzorach /2.16-2.19/ zostały dobrane poprzez numeryczne dopasowanie wzoru /2.15/ do zbioru punktów doświadczalnych [83, 84] metodą najmniejszych kwadratów.

Uzyskano dobrą zgodność opracowanego modelu z eksperymentem [81], co zostało zilustrowane rysunkiem 2.1. Na rysunku tym zaznaczono obszar dyfuzyjny ograniczony krytyczną szybkością wzrostu określoną wzorem /2.12/ oraz charakterystyczne temperatury bieguna spełniające równanie /2.13/. W omawianym przypadku występują dwie temperatury bieguna, gdyż od strony wysokich temperatur obszar dyfuzyjny ograniczony jest kinetyką reakcji chemicznej, a od strony niskich temperatur szybkością migracji powierzchniowej i nukleacji [81].

Temperaturowa zależność oporów /2.16-2.19/, których suma stanowi mianownik wzoru /2.15/, pokazana jest na rysunku 2.2. Dla przykładowego ułamka molowego SiH_4 w N_2 0.124% opór dyfuzji w fazie gazowej jest większy od sumy oporów procesów powierzchniowych w zakresie temperatur od 740 do 603°C. W temperaturach przejścia ograniczających obszar dyfuzyjny jest spełniony warunek /2.10/. Przy wzroście temperatury podłoża wzrasta wartość oporu egzotermicznej reakcji pyrolizy r_r i w temperaturach wyższych od 740°C występuje obszar kinetyczny. Z drugiej strony, przy obniżeniu temperatury podłoża wzrastają opory procesów powierzchniowych r_v i r_{ad} . W wyniku tego, dla ułamka molowego SiH_4 w N_2 0.124% i w zakresie temperatur 603-508°C, szybkość wzrostu jest ograniczona nasycaniem się powierzchni podłoża zaadsorbowanymi reagentami, a poniżej 508°C wzrost jest kontrolowany przez procesy migracji powierzchniowej i nukleacji [81].



Rys. 2.1. Zależność szybkości nanoszenia polikrystalicznej warstwy krzemu od temperatury podłoża dla różnych wejściowych ułamków molowych silanu. Zaznaczono wpływ warunków wzrostu na strukturę krystaliczną warstwy: ○ - amorficzna, ● - polikrystaliczna, △ - z lekką teksturą, ▲ - wykazująca teksturę
 Krzywe obliczone wg wzorów /2.15-2.19, 2.12/



Rys. 2.2. Zależność oporów: dyfuzji w fazie gazowej r_d /2.16/,
 reakcji chemicznej r_r /2.17/, nukleacji i migracji
 powierzchniowej r_v /2.18/ oraz adsorpcji r_{ad} /2.19/
 od temperatury podłoża

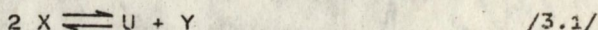
Opracowany model dobrze tłumaczy zaobserwowany wpływ warunków wzrostu na strukturę krystaliczną otrzymywanych warstw /rys. 2.2/:

- I. Warstwy osadzone w obszarze kinetycznym, gdy szybkość wzrostu ograniczona jest przez kinetykę reakcji chemicznej, mają strukturę polikrystaliczną.
- II. Warstwy osadzone w obszarze dyfuzyjnym wykazują teksturę.
- III. Warstwy nanoszone z szybkością wzrostu ograniczoną blokowaniem miejsc powierzchniowych dostępnych dla adsorpcji mają strukturę polikrystaliczną.
- IV. Warstwy nanoszone przy kinetycznym typie kontroli wzrostu przez procesy migracji powierzchniowej i nukleacji są amorficzne.

Powyższe wnioski nie zostały potwierdzone doświadczalnie tylko dla ułamków molowych SiH_4 w N_2 mniejszych od 0.08% przy stosowanej temperaturze wzrostu 700°C . W tych warunkach zmniejszenie wejściowego stężenia SiH_4 powodowało pogorszenie się struktury krystalicznej nanoszonych warstw.

3. REAKCJA CHEMICZNA DRUGIEGO RZĘDU

Obecnie omówiony będzie przypadek szczególny procesu CVD, w którym występuje następująca reakcja chemiczna drugiego rzędu:



Przyjęto, że reakcja odwrotna zachodzi między zaadsorbowanym produktem Y a podłożem, które występuje w związku z tym w dużym nadmiarze. W takim przypadku reakcja odwrotna jest pseudo-pierwszego rzędu:

$$J_R = 2 g_4 C_{sX}^2 - g_5 C_{sY} \quad /3.2/$$

$$C_{sX} = \frac{S}{F_X} \left(C_{OX} - \frac{2 r_{dX}}{S_X} J_R \right) \quad /3.3/$$

$$C_{sY} = \frac{S r_{dY}}{F_Y S_Y} J_R \quad /3.4/$$

Równanie /II. 4.44/ zostało uproszczone do postaci /3.4/ dzięki przyjęciu założenia, że stężenie produktu Y w głównym strumieniu gazu jest bliskie zeru.

Podstawiając równania /3.3, 3.4/ do /3.2/ otrzymuje się następujące równanie na strumień reakcji:

$$\frac{r_r}{S^2} J_R = \left(C_{OX} - \frac{2 r_{dX}}{S_X} J_R \right)^2 \quad /3.5/$$

gdzie:

$$r_r = \frac{F_X^2}{R_S} \quad /3.6/$$

$$R_S = \frac{2 g_4}{1 + g_5 \frac{r_{dY} S}{F_Y S_Y}} \quad /3.7/$$

Wstawiając rozwiązanie równania /3.5/ do wzoru /II. 4.47/ otrzymuje się:

$$J_V = L A \left(\sqrt{1 + B C_{OX}} - 1 \right)^2 \quad /3.8/$$

gdzie:

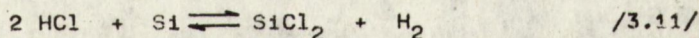
$$A(T_s) = \left(\frac{S_X}{4 r_{dX} S} \right)^2 r_r \quad /3.9/$$

$$B(T_s) = \frac{S_X}{2 r_{dX}} \frac{1}{A} \quad /3.10/$$

Przy modelowaniu procesu epitaksji można stosować uproszczony opis kondensacji wzorem /2.6/, podobnie jak w pkt. 2.

3.1. Przykład - trawienie krzemu gazowym HCl

Podstawową reakcją chemiczną zachodzącą podczas trawienia krzemu gazowym HCl jest następująca reakcja odwracalna [27, 85]:



Reakcja trawiąca może być opisana jako reakcja pseudo-drugiego rzędu, gdyż krzem występuje w dużym nadmiarze jako faza stała. Reakcja odwrótka jest reakcją pseudo-pierwszego rzędu, gdyż wodór stosowany jest jako gaz nośny, a więc występuje w dużym nadmiarze.

Reakcja /3.11/ jest więc opisana podobnie jak reakcja /3.1/ za pomocą równań /3.2-3.4/, gdzie indeks "X" oznacza obecnie HCl, a indeks "Y" - SiCl₂. Strumień J_R powstawania produktu SiCl₂ odpowiada jednocześnie szybkości trawienia:

$$V_{trw} = A \left(\sqrt{1 + B C_{OHCl}} - 1 \right)^2 \quad /3.12/$$

gdzie:

$$[C_{\text{OHCl}}] = \% \text{ ułamek molowy}$$

$$[v_{\text{trw}}] = \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$$

Doświadczenia wykonano w standardowym, poziomym reaktorze do epitaksji [85]. Przed każdym procesem trawienia nanoszono na podłoża krzemowe o orientacji [111] niedomieszkowaną warstwę homoepitaksjalną zawierającą mechanicznie wygenerowane błędy ułożenia. Szybkość trawienia była liczona z różnicy wymiarów błędów ułożenia przed i po procesie trawienia.

Wykonano 20 procesów trawienia krzemu zmieniając temperaturę podłoża od 1100 do 1250°C oraz stosując ułamki molowe HCl w H₂ mniejsze od 2%. Analizując wykonane doświadczenia nie stwierdzono wpływu blokowania miejsc powierzchniowych przez zaadsorbowane reagenty na kinetykę procesu. Nasylenie warstwy powierzchniowej powinno spowodować przegięcie się krzywej $v_{\text{trw}} C_{\text{OHCl}}$ i dążenie jej do poziomej asymptoty przy zwiększaniu stężenia HCl [54]. Z tego względu przyjęto, że spełniony jest warunek /II. 4.68/.

Czynnik A i B występujące we wzorze /3.12/ zostały opisane współczynnikami zastępczymi, których wartości dobrano numerycznie wykorzystując program oparty na metodzie najmniejszych kwadratów przedstawiony w pracy [69]:

$$A = \exp (2.674 - 1.789 \times 10^3 / T_g) \quad /3.13/$$

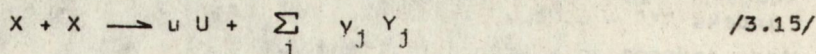
$$B = \exp (-0.597 + 1.832 \times 10^{-1} / T_g) \quad /3.14/$$

Dane doświadczalne oraz krzywe obliczone według wzorów /3.12-3.14/ zostały przedstawione na rysunkach 3.1 i 3.2 [85]. Średnia dokładność obliczeń dla badanego zakresu parametrów technologicznych procesu wyniosła 1.5%.

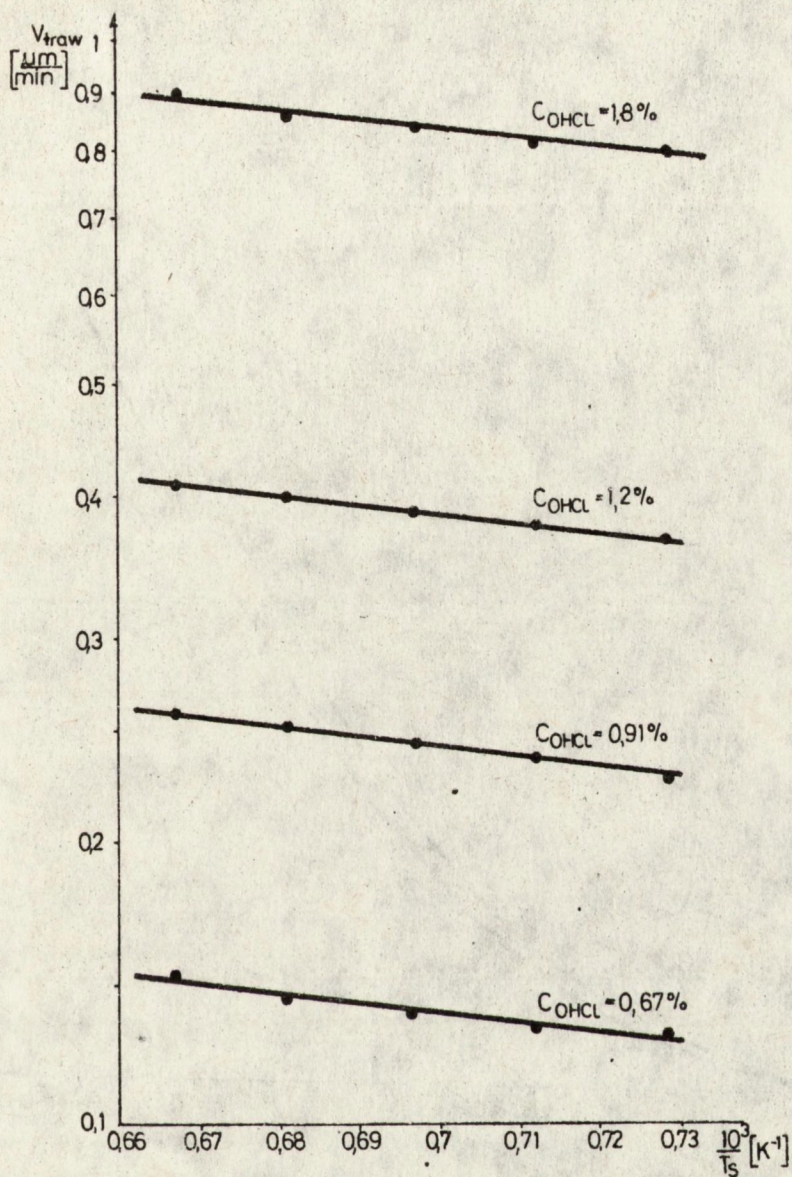
W pracy [85] przedyskutowano możliwość udziału innych reakcji chemicznych w trawieniu krzemu gazowym HCl oraz przyczyny słabej zależności szybkości trawienia od temperatury podłoża.

3.2. Adaptacja wzoru uogólnionego

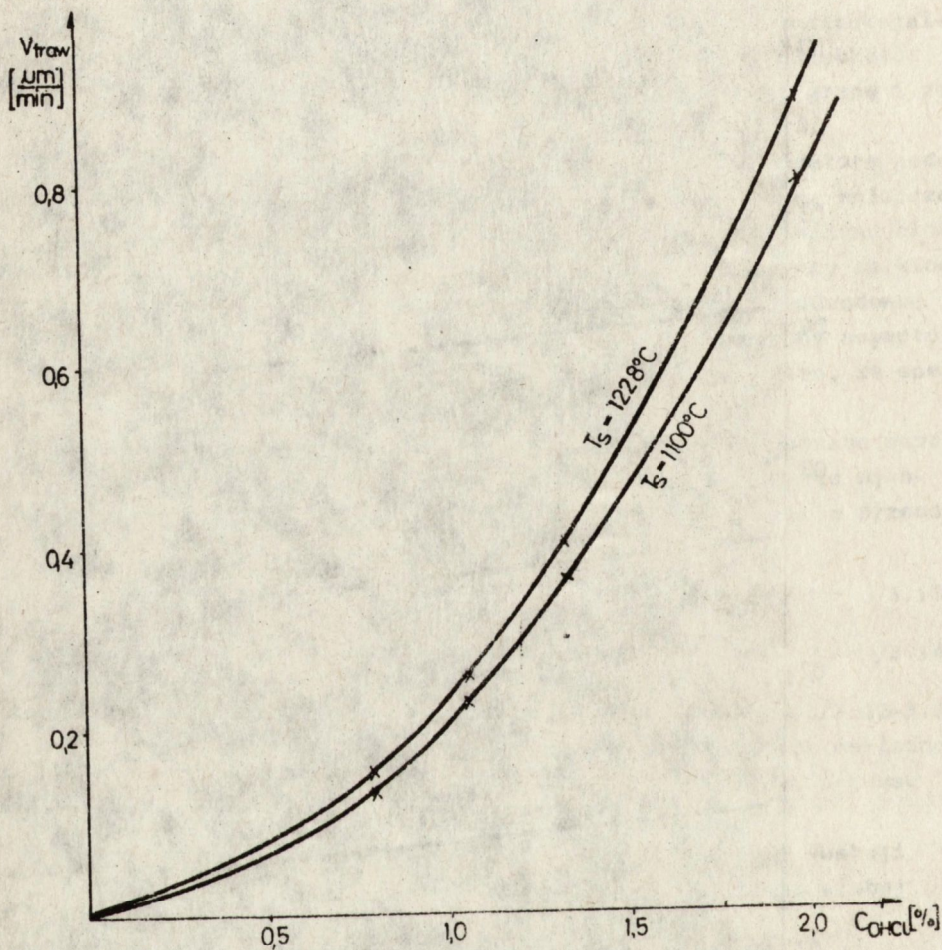
Reakcję chemiczną drugiego rzędu typu /3.1/ można również zapisać w następujący sposób:



Stosując wzór /II.44.64/ dla reakcji chemicznej /3.15/ otrzymuje się następujący opis szybkości wzrostu:



Rys. 3.1 Zależność szybkości trawienia krzemu gazowym HCl od temperatury podłoża /3.12-3.14/



Rys. 3.2. Zależność szybkości trawienia krzemu gazowym HCl od wejściowego ułamka molowego HCl w H_2 /3.12-3.14/

$$J_v = L \frac{u}{\frac{r_r}{s^2 C_{OX}^2} + \frac{2 r_{dX}}{s_X C_{OX}}} \quad /3.16/$$

W celu wykorzystania wzoru /3.16/ do opisu szybkości trawienia krzemu gazowym HCl należy uwzględnić wszystkie uproszczenia przyjęte w pkt. 3.1. Otrzymuje się wówczas następujący wzór na szybkość trawienia:

$$V_{trw} = \frac{C_{OHCl}^2}{r_r + 2 r_{dHCl} C_{OHCl}} \quad /3.17/$$

gdzie:

$$[V_{trw}] = \frac{\mu m}{min}$$

$$[C_{OHCl}] = \% \text{ ułamek molowy}$$

Jak widać, wzór /3.17/ ma zupełnie inną postać niż wzór /3.12/ wyrowadzony bezpośrednio z modelu teoretycznego. Jednakże, wzory /3.8-3.10/ oraz /3.16/ prowadzą do tych samych wniosków dotyczących występowania dyfuzyjnego i kinetycznego typu kontroli procesu.

W celu sprawdzenia hipotezy o dualności wzorów /3.12/ i /3.17/ można przekształcić wzór /3.17/ do następującej postaci liniowej:

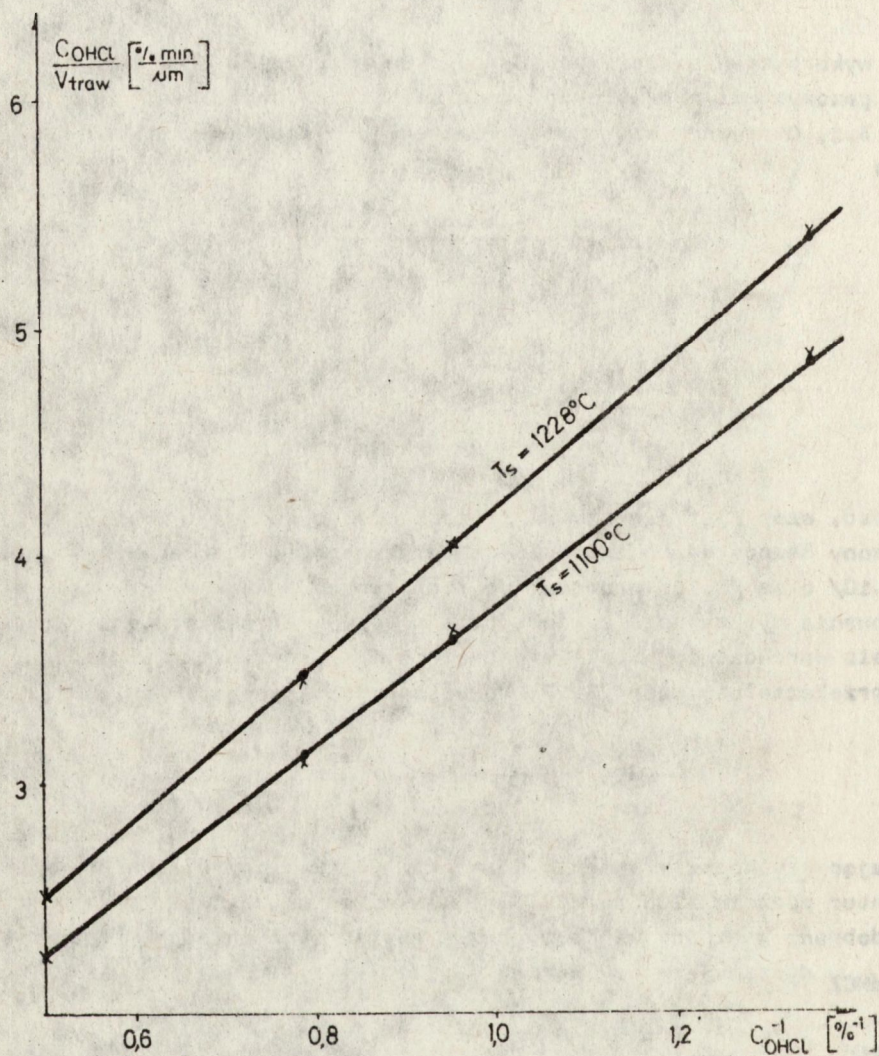
$$\frac{C_{OHCl}}{V_{trw}} = \frac{r_r}{C_{OHCl}} + 2 r_{dHCl} \quad /3.18/$$

Wyliczając szybkości trawienia ze wzorów /3.12-3.14/ dla dwóch temperatur podłoża 1100 i 1228°C i ułamków molowych C_{OHCl} mniejszych od 2% dobrano wartości współczynników zastępczych opisujących opory, r_r i r_{dHCl} występujące we wzorach /3.17, 3.18/:

$$r_r = \exp(-0.073 + 1.781 \times 10^3/T_g) \quad /3.19/$$

$$r_{dHCl} = \frac{1}{2} \exp(-1.521 + 1.808 \times 10^3/T_g) \quad /3.20/$$

Mała, dodatnia wartość wykładnika ekeponencjalnego opisującego opór reakcji chemicznej r_r /3.19/ wynika z faktu, że reakcja trawienia krzemu /3.11/ jest reakcją endotermiczną o bardzo małej zmianie standardowej entalpii swobodnej wynoszącej w temperaturze 1500 K około 19 kJ/mol [86]. Przy tak słabej zależności temperaturowej



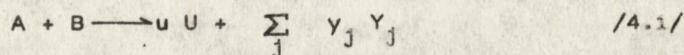
Rys. 3.3. Wykres wykazujący dualność wzorów /3.17-3.20/ oraz /3.12-3.14/: x - punkty doświadczalne, • - punkty wyliczone ze wzorów /3.12-3.14/, -- linie wyliczone ze wzorów /3.17-3.20/

oporu r_r należało uwzględnić zależność oporu dyfuzyjnego transportu HCl w fazie gazowej r_{dHCl} od temperatury podłoża. Otrzymana wartość pozornej energii aktywacji 15 kJ/mol zgadza się z szacowaną wartością teoretyczną /część II, pkt. 3./.

Na rysunku 3.3 przedstawiono wykres opisany wzorami /3.18-3.20/ oraz punkty doświadczalne i wartości wyliczone ze wzorów /3.12-3.14/. Uzyskana, pełna zgodność wzorów /3.17/ oraz /3.12/ potwierdza możliwość zastosowania uogólnionego wzoru /II. 4.64/ do przybliżonego opisu procesu CVD, w którym zachodzi reakcja chemiczna typu /3.1/.

4. REAKCJA CHEMICZNA PSEUDO=PIERWSZEGO RZĘDU

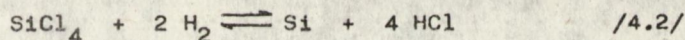
Reakcja chemiczna typu /4.1/ jest reakcją pseudo-pierwszego rzędu jeżeli stosowany jest duży nadmiar jednego z substratów reakcji, czyli na przykład gdy reagent B jest jednocześnie gazem nośnym:



W przypadku stosowania wzoru /II. 4.64/ należy pominąć wszystkie czynniki związane z substratem reakcji występującym w dużym nadmiarze. W ten sposób uzyskuje się natychmiastowe uproszczenie wzoru /II. 4.64/ do postaci /2.7/ typowej dla reakcji chemicznej pierwszego rzędu.

4.1. Przykład - epitaksja krzemu z $SiCl_4$

Epitaksjalny wzrost krzemu z $SiCl_4$ został opisany w pracach [23, 53, 87]. Możliwie najprostszy model dający dobrą zgodność z doświadczeniem uzyskuje się zakładając, że podstawową reakcją chemiczną przebiegającą podczas wzrostu jest:



Założenie to zostało przyjęte na podstawie wyników prac Bana i Gilberta [19, 27]. Wsunęli oni hipotezę, że pozostałe związki krzemu pojawiające się podczas redukcji $SiCl_4$ w H_2 powstają w wyniku dalszych reakcji zaadsorbowanego HCl z podłożem krzemowym. Przyjęcie takiego założenia znacznie upraszcza model. Powoduje ono jednocześnie, że współczynniki dotyczące HCl będą współczynnikami zastępczymi uwzględniającymi również pozostałe chlorowe produkty reakcji chemicznych.

Przyjęty został następujący mechanizm wzrostu [23]. Cząsteczka $SiCl_4$ adsorbuje się na powierzchni krzemu i zachodzi katalizowana reakcja /4.2/. W wyniku tej reakcji pojawiają się w warstwie

powierzchniowej zaadsorbowane cząsteczki HCl oraz uwolniony atom Si. Cząsteczki HCl mogą reagować z podłożem krzemowym tworząc szereg lotnych związków krzemu jak SiCl_2 , SiH_2Cl_2 czy SiHCl_3 . Przy takim mechanizmie reakcji bardziej prawdopodobne jest powstawanie tych związków Si-H-Cl, które zawierają mniejszą liczbę atomów chloru, co jest faktem obserwowanym doświadczalnie [19]. Cząsteczki HCl mogą również zdesorbować i zostać odprowadzone do głównego strumienia gazu nośnego w wyniku współdziałania gradientów stężenia i temperatury. Zaadsorbowane atomy krzemu migrują w warstwie powierzchniowej i wiążą się z podłożem w miejscach uprzywilejowanych energetycznie. Jak wynika z obliczeń szacunkowych [23] strumień desorpcji atomów krzemu jest mały w stosunku do strumienia ich wiązania. Zaadsorbowane atomy krzemu mogą również reagować z zaadsorbowanym HCl. Może to być uwzględnione w modelu poprzez przyjęcie szybkości reakcji odwrotnej jako proporcjonalnej do koncentracji atomów krzemu w warstwie powierzchniowej, czyli założenie że reakcja odwrotna jest pseudo-pierwszego rzędu ze względu na duży nadmiar HCl.

Przy przyjętym mechanizmie reakcji, układ równań /II. 4.45-4.47/ upraszcza się do następującej postaci:

$$J_V = J_R - g_4 C_{\text{SiCl}_4} - g_5 C_{\text{Si}} \quad /4.3/$$

$$C_{\text{SiCl}_4} = \frac{s}{F_{\text{SiCl}_4}} \left(C_{\text{OSiCl}_4} - \frac{r_{\text{dSiCl}_4}}{s_{\text{SiCl}_4}} J_R \right) \quad /4.4/$$

$$C_{\text{Si}} = \frac{1}{g_6} J_R \quad /4.5/$$

Należy zaznaczyć, że wodór występuje podczas tego procesu jako gaz nośny i w związku z tym jest w dużym nadmiarze.

Wstawiając równania /4.4, 4.5/ do /4.3/ otrzymuje się następujący wzór na strumień wiązania:

$$J_V = \frac{C_{\text{OSiCl}_4}}{\frac{r_{\text{dSiCl}_4}}{s_{\text{SiCl}_4}} + \frac{r_r}{s}} \quad /4.6/$$

gdzie:

$$r_r = \frac{F_{\text{SiCl}_4}}{R_s} \quad /4.7/$$

$$R_s = \frac{g_4}{g_5} \quad /4.8/$$

$$1 + \frac{g_6}{g_5}$$

Wzór /4.6/ całkowicie odpowiada wzorowi /2.4/ otrzymanemu dla reakcji chemicznej pierwszego rzędu. Porównanie wzorów /4.6-4.8/ ze wzorem /II. 4.64/ potwierdza możliwość stosowania uogólnionego wzoru /II. 4.64/ do opisu odwracalnej reakcji chemicznej o ile reakcja odwrotna jest pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu.

Wstawiając wzory /II. 4.48, 4.49/ do /4.6/ otrzymuje się:

$$J_v = \frac{C_{OSiCl_4}}{r_{dSiCl_4} + r_r + B C_{OSiCl_4}} \quad /4.9/$$

gdzie:

$$B = (r_r + r_{dSiCl_4}/t_{SiCl_4}) \theta_{SiCl_4} \quad /4.10/$$

Jak widać uzyskano w ten sposób wzór typowy dla reakcji pierwszego rzędu /2.7/.

Opory występujące w mianowniku wzoru /4.9/ są opisane następującymi współczynnikami zastępczymi:

$$r_{dSiCl_4} = A_0 \quad /4.11/$$

$$r_r = A_1 \exp(K_1/T_s) \quad /4.12/$$

$$B = A_2 \exp(K_2/T_s) \quad /4.13/$$

Wykładnik K_1 występujący we wzorze /4.12/ ma obecnie znak dodatni, gdyż omawiana reakcja chemiczna /4.2/ jest odwracalną reakcją endotermiczną.

Na rysunku 4.1 przedstawiono zgodność opracowanego modelu z doświadczeniem wykonanym dla dwóch orientacji krystalograficznych podłoża [83]:

dla orientacji (111)

$$v_{(111)}^{-1} = [0.49 + \exp(-22.22 + 27.75 \times 10^3/T_s)] C_{OSiCl_4}^{-1} + \exp(-17.30 + 22.09 \times 10^3/T_s) \quad /4.14/$$

oraz dla orientacji (100)

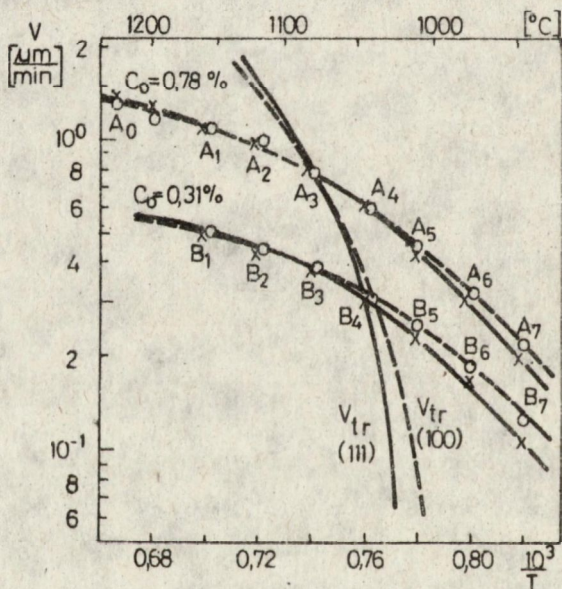
$$V_{(100)}^{-1} = [0.49 + \exp(-19.28 + 23.56 \times 10^3 / T_s)] C_{\text{OSiCl}_4}^{-1} + \exp(-17.16 + 22.09 \times 10^3 / T_s) \quad /4.15/$$

gdzie:

$$[V] = \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$$

$$[C_{\text{OSiCl}_4}] = \% \text{ ułamek molowy}$$

Doświadczenia wykonano w chłodzonym wodą, standardowym, poziomym reaktorze o wolnym przekroju ok. 20 cm². We wszystkich procesach utrzymywano jednakowy przepływ gazu nośnego 65.5 l/min [23].



Rys. 4.1. Zależność szybkości wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej od temperatury podłoża /4.14, 4.15/ dla dwóch orientacji krystalograficznych podłoża:
 — x — orientacja (111)
 — o — orientacja (100)

Należy podkreślić, że zgodnie z teorią, zmiana orientacji krystalograficznej podłoży wpłynęła na wartość tylko trzech współczynników zastępczych A_1 , K_1 i K_2 /4.11-4.13/.

Na rysunku 4.1 zaznaczono krytyczną szybkość wzrostu V_{tr} ograniczającą obszar dyfuzyjny /pkt. 2, wzór /2.12// oraz temperaturę bieguną T_p :

$$V_{tr} = \frac{1}{2B} \left(1 - \frac{r_r}{r_{dSiCl_4}} \right) \quad /4.16/$$

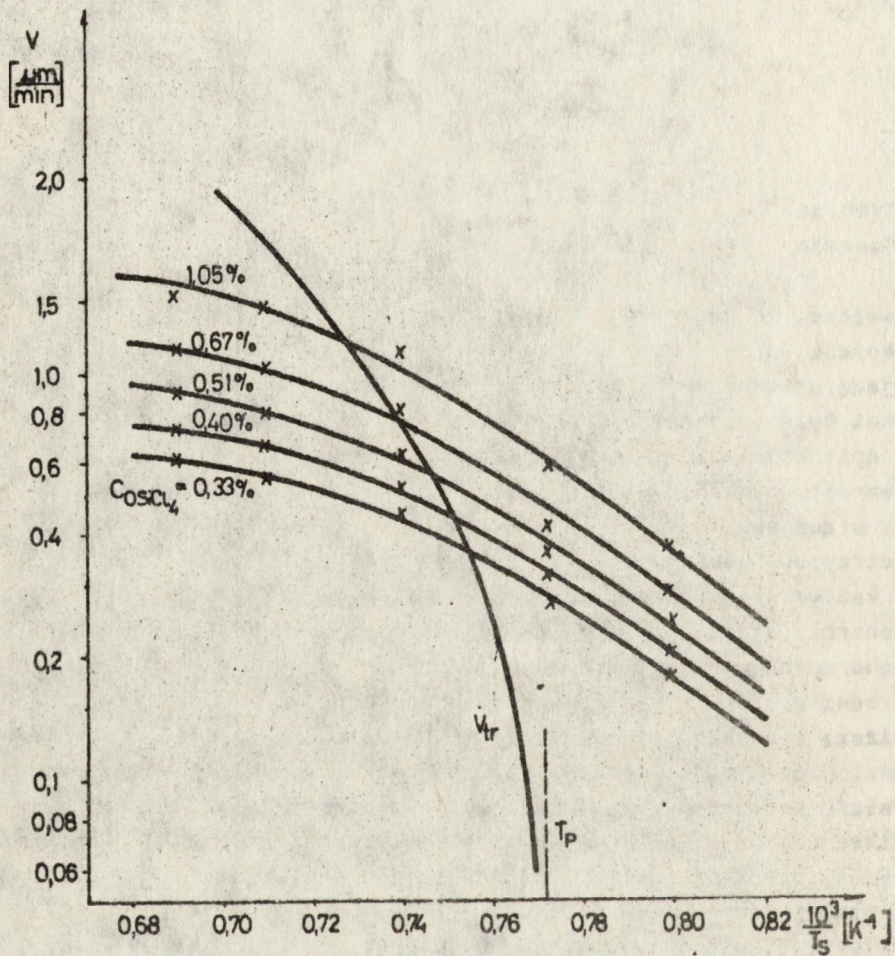
$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{K_1} \ln \left(\frac{A_0}{A_1} \right) \quad /4.17/$$

Zauważono, że warstwy nanoszone na podłoża o orientacji (111) z szybkością wzrostu większą lub równą V_{tr} miały powierzchnię rozpraszającą skierowaną na nią światło skupione. Taka morfologia powierzchni była obserwowana uprzednio przez Bloema [88] podczas nanoszenia epitaksjalnych warstw krzemu z dostatecznie dużymi szybkościami wzrostu z układu $SiH_4-HCl-H_2$. Warstwy posiadające tę cechę zostały przez nas zbadane pod elektronowym mikroskopem transmisyjnym i otrzymano następujące wyniki [89-91]:

- I. W każdym preparacie z warstw naniesionych przy kinetycznym typie kontroli wzrostu $V \geq V_{tr}$ zaobserwowano mikroniejednorodności koherentne z osnową krzemową.
- II. Średni wymiar tych mikroniejednorodności był tym mniejszy im niższą stosowano temperaturę wzrostu lecz ich gęstość wzrastała.
- III. Analogiczne zmiany jak w pkt. II obserwowano dla jednej temperatury podłoża przy zwiększaniu szybkości wzrostu.
- IV. Mikroniejednorodności miały kryształki regularnych brył i wykazywały dodatkowe refleksy świadczące o ich krzemowej strukturze i stałej sieci.
- V. Defekty te nie były obserwowane w próbkach z warstw nanoszonych przy dyfuzyjnym typie kontroli wzrostu $V < V_{tr}$.

W związku z powyższym mikroniejednorodności te zostały zinterpretowane jako mikroziarna krzemu zdeorientowane względem osnowy.

Badania strukturalne potwierdziły więc wnioski wynikające z modelu teoretycznego i dotyczące ograniczenia obszaru dyfuzyjnego. Jednocześnie świadczą one o tym, że przy przejściu z dyfuzyjnego do kinetycznego typu kontroli wzrostu zwiększa się prawdopodobieństwo powstawania trójwymiarowych zarodków krzemu zdeorientowanych względem podłoża.



Rys. 4.2. Zależność szybkości wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej od temperatury podłoża /4.18/ po zmianie grubości gazowej warstwy dyfuzyjnej

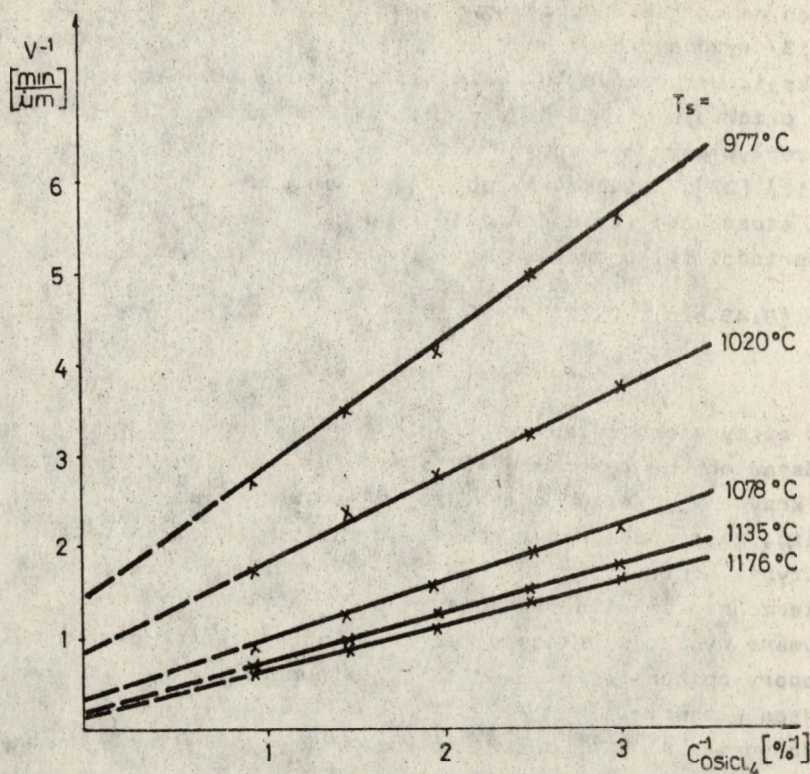
W celu pełnej weryfikacji doświadczalnej wpływu warunków technologicznych na wartości dobieranych współczynników zastępczych /4.11-4.13/ wykonano dodatkową serię doświadczeń w innym urządzeniu do epitaksji. Urządzenie to posiadało chłodzony powietrzem reaktor o wolnym przekroju ok. 50 cm². W tej serii procesów utrzymywano stały przepływ gazu nośnego 71 l/min oraz stosowano podłoża o orientacji (111) [23]. Zmiana typu chłodzenia oraz wymiarów komory reakcyjnej i stosowanej szybkości przepływu gazu nośnego wpłynęła na zmianę wartości tylko dwóch współczynników zastępczych A₀ i A₁ [23]:

$$V_{(111)}^{-1} = [0.45 + \exp(-22.24 + 27.75 \times 10^3 / T_g)] C_{\text{OSiCl}_4}^{-1} + \exp(-17.30 + 22.09 \times 10^3 / T_g) \quad /4.18/$$

Zgodność otrzymanego opisu szybkości wzrostu z doświadczeniem została przedstawiona na rysunkach 4.2 i 4.3. Na rysunku 4.2 zaznaczono również krzywą V_{tr} /4.16/ ograniczającą obszar dyfuzyjny. Należy podkreślić, że również w tym przypadku warstwy nanoszone przy kinetycznym typie kontroli wzrostu /V ≥ V_{tr}/ rozpraszały skierowane na ich powierzchnię światło skupione.

Otrzymane wyniki w pełni potwierdziły model teoretyczny i wykazały, że opory opisane współczynnikami zastępczymi /4.11-4.13/ mają następujące własności:

- a/ współczynniki A₀ i A₁ zależą od konstrukcji i wymiarów komory reakcyjnej oraz od temperatury i szybkości przepływu gazu nośnego. Jednocześnie, współczynnik A₀ nie zależy od orientacji krystalograficznej podłoża, a więc opisuje dyfuzyjny transport reagentów w fazie gazowej;
- b/ opór r_r jest najbardziej czuły na zmianę orientacji krystalograficznej podłoża, a więc opisuje procesy powierzchniowe;
- c/ czynnik B jest odwrotnie proporcjonalny do liczby miejsc powierzchniowych dostępnych dla adsorpcji reagentów [23], natomiast nie zależy od grubości gazowej warstwy dyfuzyjnej. Opisuje on nasycanie się powierzchni zaadsorbowanymi reagentami.



Rys. 4.3. Zależność odwrotności szybkości wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej od odwrotności wejściowego ułamka molowego $SiCl_4$ /4.18/

5. PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA MODELU DO OPTIMALIZACJI PARAMETRÓW PROCESU EPITAKSJI KRZEMU

Opracowany model epitaksji krzemu /pkt. 4.1/ został wykorzystany do optymalizacji parametrów technologicznych procesu epitaksji pod kątem otrzymywania skokowych złącz p-n lub l-h [92]. Wiadomo, że podczas wzrostu epitaksjalnego zachodzi niekontrolowany transport domieszki z podłoża do rosnącej warstwy [93, 94]. Transport ten zachodzi na drodze autodyfuzji w ciele stałym oraz wymiany na granicy gaz-ciało stałe zwanej autodomieszkowaniem. Autodomieszkowanie jest procesem jeszcze nie całkowicie zbadanym, gdyż zależy od sposobu przygotowania powierzchni podłoża oraz konstrukcji reaktora.

Jednakże, w wielu przypadkach celowe domieszkowanie warstwy epitaksjalnej jest dostatecznie silne aby zamaskować wpływ autodomieszkowania na otrzymany profil koncentracji domieszki w nanoszonej warstwie.

Ograniczenie wpływu autodyfuzji na rozkład domieszki na granicy podłoże-warstwa epitaksjalna może zostać osiągnięte metodą obniżania temperatury wzrostu i skracania czasu pokrycia. Stosowanie zbyt niskich temperatur podłoża lub zbyt wysokich szybkości wzrostu powoduje jednakże generację zbyt dużej liczby defektów w strukturze krystalicznej nanoszonych warstw /pkt. 4.1/. Optymalizacja parametrów technologicznych procesu epitaksji pod kątem zmniejszenia autodyfuzji została przeprowadzona poprzez maksymalizację gradientu koncentracji domieszki na granicy podłoże-warstwa epitaksjalna [92]. Wiadomo, że dla dostatecznie dużych szybkości wzrostu warstwy profil koncentracji domieszki może zostać opisany w następujący sposób [93, 94]:

$$\frac{N(y, t, T_s)}{N_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad /5.1/$$

gdzie:

- N_0 - koncentracja domieszki w podłożu,
- y - współrzędna położenia liczona od granicy podłoże-warstwa wgłąb warstwy epitaksjalnej,
- D - współczynnik dyfuzji domieszki w krzemie:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_{dyf}}{RT_s} \right) \quad /5.2/$$

t - czas pokrycia,

T_s - temperatura podłoża podczas wzrostu warstwy.

Podstawiając stosunek żądanej grubości warstwy y_{epi} do szybkości wzrostu V zamiast czasu pokrycia t , uzyskuje się:

$$\left. \frac{d}{dy} \left(\frac{N}{N_0} \right) \right|_{y=0} = - \frac{1}{2\sqrt{\pi} y_{epi} D V^{-1}} \quad /5.3/$$

Ze wzoru /5.3/ wynika, że maksymalny gradient koncentracji domieszki powinien zostać uzyskany przy stosowaniu parametrów procesu epitaksji gwarantujących minimalny stosunek D/V .

Ze względu na wymaganą bezdefektową strukturę monokrystaliczną nanoszonych warstw oczywiste jest, że optymalna szybkość wzrostu

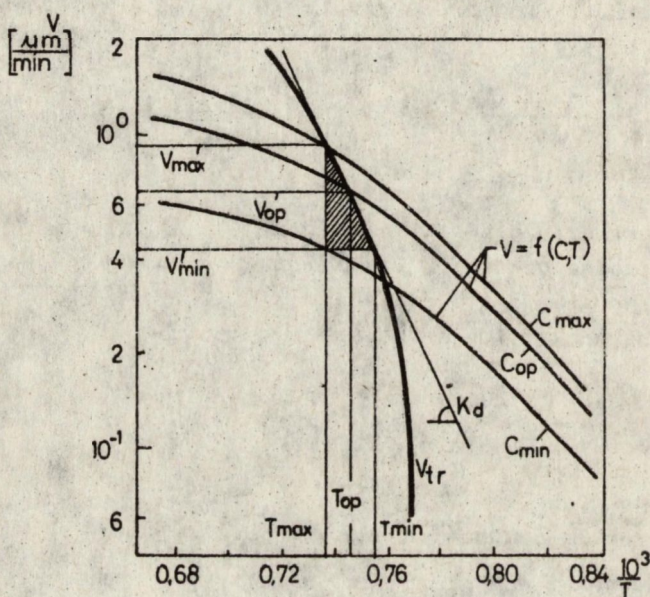
będzie leżała na krzywej V_{tr} /4.16/ ograniczającej obszar dyfuzyjny /rys. 4.1/. Uwzględniając wzory /4.11-4.13, 4.16/ można znaleźć minimum stosunku D/V , a więc optymalną temperaturę procesu:

$$\frac{1}{T_{op}} = \frac{1}{K_1} \ln \left(\frac{A_0}{A_1} \frac{K_{dyf} - K_2}{K_{dyf} - K_2 + K_1} \right) \quad /5.4/$$

gdzie:

$$K_{dyf} = E_{dyf}/R \quad /5.5/$$

Inaczej mówiąc, wzór /5.4/ określa położenie punktu styczności prostej o nachyleniu K_{dyf} i krzywej maksymalnej, dopuszczalnej szybkości wzrostu V_{tr} , jak zostało to pokazane na rysunku 5.1.

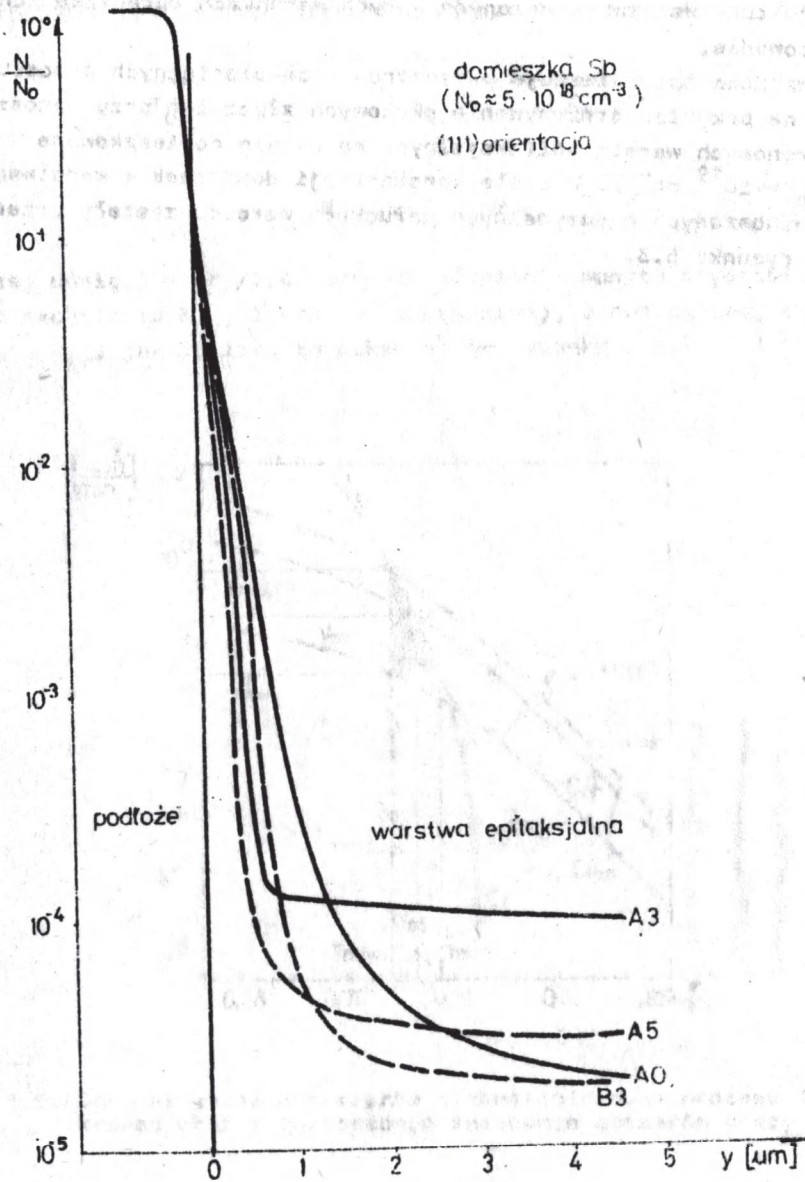


Rys. 5.1. Optymalizacja parametrów technologicznych procesu epitaksji krzemu wraz z zaznaczonym zalecanym obszarem pracy

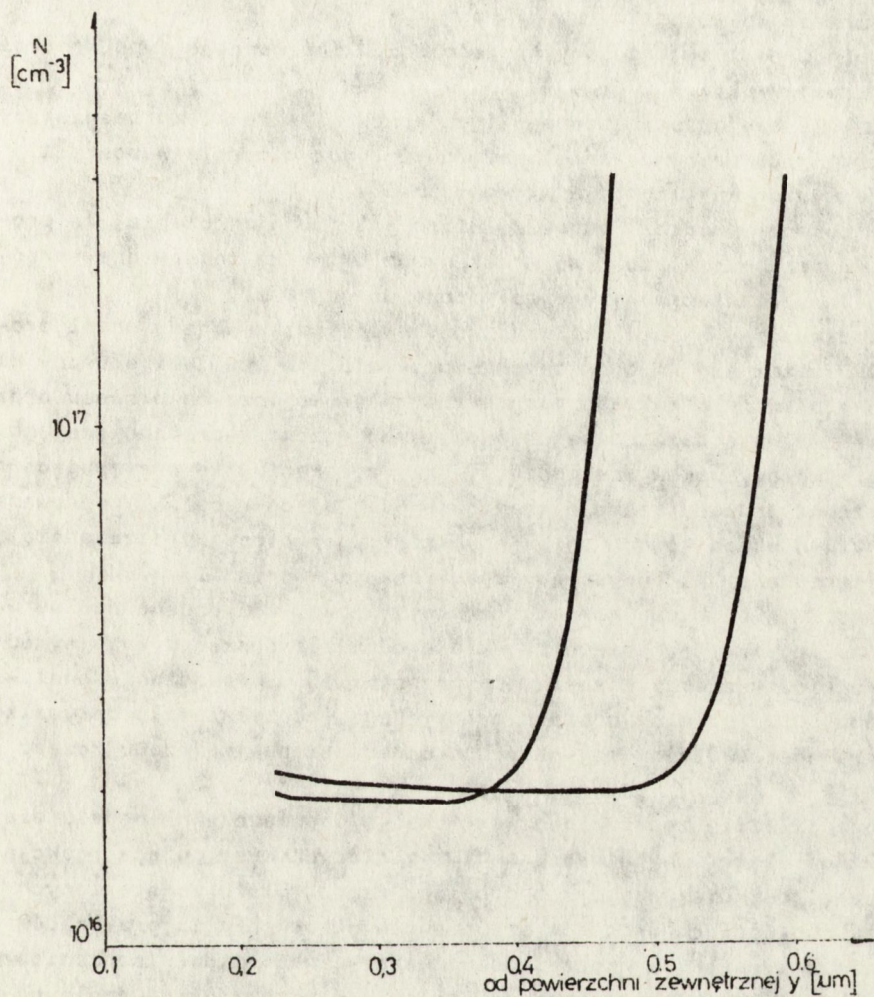
W celu sprawdzenia przeprowadzonej optymalizacji wykonano serię procesów epitaksji w warunkach technologicznych odpowiadających punktom A_1 i B_1 na rys. 4.1, nanosząc w każdym procesie warstwę o grubości $15 \mu m$ [92]. Uzyskane profile rezystywności zostały zmierzone metodą rezystancji rozplýwu w styku punktowym, skorygowane [95] i przeliczone na znormalizowane profile koncentracji domieszki [96].

Otrzymane wyniki przedstawia rysunek 5.2. Przekroczenie linii V_{tr} powoduje dalszą poprawę profilu koncentracji domieszki, lecz zdefektowanie struktury warstw nanoszonych w tych warunkach ogranicza ich dalsze stosowanie.

Przeprowadzona optymalizacja parametrów technologicznych procesu umożliwiła na przykład otrzymywanie skokowych złącz l-h przy nanoszeniu submikronowych warstw epitaksjalnych na silnie domieszkowane podłoża $/N_0 > 10^{19} \text{ cm}^{-3}/$. Profile koncentracji domieszek w warstwach tego typu nanoszonych w optymalnych warunkach wzrostu zostały przedstawione na rysunku 5.3.



Rys. 5.2. Doświadczalne profile koncentracji domieszki w epitaksjalnych warstwach krzemu. Punkty A_i i B_i zaznaczone na rys. 4.1



Rys. 5.3. Profile koncentracji domieszki zmierzone metoda C-V w submikronowych, krzemowych warstwach epitaksjalnych naniesionych na podłoża domieszkowane Sb do koncentracji ok. 10^{19} cm^{-3}

W części I omówiono spotykane w literaturze metody modelowania procesu epitaksji, które można podzielić na następujące grupy:

- I. Analiza jakościowa wyników doświadczalnych /pkt. 3/.
- II. Opis ilościowy bazujący na założeniu dyfuzyjnego typu kontroli wzrostu /pkt. 3.1/.
- III. Opis ilościowy bazujący na założeniu kinetycznego typu kontroli wzrostu /pkt. 3.2/.
- IV. Jakościowy opis mieszanego typu kontroli wzrostu wprowadzający kryterium oceny przewagi jednego z typów kontroli w postaci bezwymiarowej liczby N_{CVD} /pkt. 3.3/.

Modele termodynamiczne /pkt. 2/, które przyjmują założenie, że procesy powierzchniowe zachodzą w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej również mogą być zaliczone do grupy II.

Przedstawiony w części II, zaproponowany przez autora model procesu CVD różni się od omówionych poprzednio tym, że jest słuszny dla całego stosowanego zakresu parametrów technologicznych procesu oraz tym, że zapewnia dużą dokładność obliczeń dzięki zaproponowanej metodzie współczynników zastępczych. Przy założeniu, że występująca na powierzchni podłoża reakcja chemiczna jest nieodwracalna, wyprowadzony w pkt. 4 układ równań opisujący kinetykę procesu upraszcza się do uogólnionego dla dowolnego rzędu reakcji wzoru /II, 4.64/ /pkt. 4.1/ na szybkość wzrostu warstwy. W pkt. 4.2 podano ogólny warunek na temperaturę przejścia, która oddziela obszar dyfuzyjny od obszaru kinetycznego. Warunek ten pozwolił na wyprowadzenie analitycznego opisu granicy obszaru dyfuzyjnego, co umożliwiło optymalizację parametrów technologicznych procesu epitaksji krzemu /część III, pkt. 5/.

W części III przedstawiono weryfikację doświadczalną modelu dla przypadków szczególnych procesu CVD, w których występująca reakcja chemiczna jest pierwszego lub drugiego rzędu. Dla przedstawionych przypadków typowych procesów stosowanych w technologii przyrządów półprzewodnikowych zgodność modelu teoretycznego z doświadczeniem była bardzo dobra. Występujące odchylenia punktów doświadczalnych od krzywych teoretycznych nie przewyższały błędów pomiarowych.

Podsumowując można stwierdzić, że opracowany model powinien znaleźć szerokie zastosowanie nie tylko w technologii epitaksji półprzewodników, ale również i w innych procesach CVD oraz należy sądzić, że można go zadaptować do modelowania procesów katalizy heterogenicznej.

SPIS OZNACZEŃ

- a_1 - aktywność reagenta "1",
- b - wysokość poziomej komory reakcyjnej,
- A, B - stałe doświadczalne,
- C_{01} - stężenie objętościowe reagenta "1" w gazie nośnym u wlotu do komory reakcyjnej,
- C_{g1} - stężenie objętościowe reagenta "1" w fazie gazowej przy powierzchni podłoża,
- C_{s1} - stężenie objętościowe reagenta "1" w warstwie powierzchniowej,
- C^0 - liczba miejsc dostępnych dla adsorpcji reagentów w warstwie powierzchniowej,
- d - zastępcza grubość gazowej warstwy dyfuzyjnej,
- D_1 - współczynnik dyfuzji reagenta "1" w gazie nośnym,
- D_{01} - współczynnik dyfuzji reagenta "1" w gazie nośnym dla temperatury T_0 ,
- E_{adi} - energia aktywacji adsorpcji reagenta "1",
- E_{cr} - energia tworzenia zarodka o rozmiarach krytycznych dla nukleacji heterogenicznej,
- E_{crhom} - energia tworzenia zarodka o rozmiarach krytycznych dla nukleacji homogenicznej,
- E_{d1} - energia chemisorpcji reagenta "1",
- E_m - energia aktywacji dyfuzji powierzchniowej atomów osadzanego materiału,
- E_v - energia wiązania atomów osadzanego materiału,
- F_1 - czynnik opisujący bilans strumieni doprowadzania i odprowadzania reagenta "1" w fazie gazowej przy powierzchni podłoża,
- Δg - nadmiar entalpii swobodnej osadzanego produktu reakcji chemicznej,
- g_{k1} - stężeniowe współczynniki przenoszenia masy odpowiadające strumieniowi J_{k1} przenoszącemu reagent "1",
- G - entalpia swobodna układu,
- G_s^+ - energia aktywacji powierzchniowej reakcji chemicznej przebiegającej w kierunku "+",
- G_s^- - energia aktywacji powierzchniowej reakcji chemicznej przebiegającej w kierunku "-",
- ΔG_s - zmiana standardowej entalpii swobodnej reakcji chemicznej przebiegającej na powierzchni podłoża,
- ΔG^0 - zmiana standardowej entalpii swobodnej reakcji chemicznej przebiegającej w fazie gazowej,

- J_{d1} - wypadkowy strumień dyfuzyjnego transportu reagenta "i" w fazie gazowej,
- J_{01} - strumień dyfuzyjnego transportu reagenta "i" w fazie gazowej do powierzchni podłoża,
- J_{11} - strumień dyfuzyjnego odporowadzenia reagenta "i" do głównego strumienia gazu nośnego,
- J_{21} - strumień adsorpcji reagenta "i",
- J_{31} - strumień desorpcji reagenta "i",
- J_{41} - strumień pobierania reagenta "i" do reakcji chemicznej,
- J_{51} - strumień pobierania produktu "i" do odwrotnej reakcji chemicznej,
- J_6 - strumień pobierania osadzanego produktu do kondensacji,
- J_7 - strumień uwalniania się osadzanego produktu poprzez dysocjację zarodków,
- J_R - strumień dostarczania produktów reakcji chemicznej,
- J_{s1} - wypadkowy strumień pobierania reagenta "i" do procesów powierzchniowych,
- J_V - strumień kondensacji osadzanego materiału odpowiadający szybkości wzrostu warstwy V po podzieleniu przez koncentrację atomów osadzanego materiału w ciele stałym,
- k_1 - ciśnieniowy współczynnik przenoszenia masy; stała szybkość procesu "i",
- k_0 - współczynnik częstości drgań sieci krystalicznej podłoża,
- K_1 - stała doświadczalna lub stała równowagi procesu "i" - np. reakcji chemicznej,
- L - czynnik opisujący kondensację osadzanego materiału,
- m_1 - masa cząsteczkowa reagenta "i",
- M_1 - gramocząsteczka reagenta "i",
- N_U - koncentracja powierzchniowa osadzanych atomów U tworzących zarodki o rozmiarach poniżej krytycznych,
- p_{01} - ciśnienia cząstkowe reagenta "i" u wlotu do komory reakcyjnej,
- p_{g1} - ciśnienie cząstkowe reagenta "i" w fazie gazowej przy powierzchni podłoża,
- p_{eq1} - ciśnienie cząstkowe reagenta "i" w fazie gazowej przy powierzchni podłoża w warunkach równowagi termodynamicznej,
- P - ciśnienie całkowite w komorze reakcyjnej,
- r_{ad} - opór adsorpcji spowodowany blokowaniem miejsc powierzchniowych przez zaadsorbowane reagenty,
- r_d - opór dyfuzji reagentów przez gazową warstwę dyfuzyjną,
- r_r - opór reakcji chemicznej,
- r_s - sumaryczny opór procesów powierzchniowych,
- r_v - opór kondensacji osadzanego produktu,

- R - stała gazowa,
- R_s - czynnik opisujący powierzchniową reakcję chemiczną,
- s_1 - czynnik opisujący blokowanie miejsc powierzchniowych przez zaadsorbowany reagent "1",
- S - czynnik opisujący wpływ blokowania miejsc powierzchniowych na kinetykę procesu wzrostu warstwy,
- t_1 - współczynnik rozdziału cząsteczek reagenta "1" pomiędzy strumienie J_{11} oraz J_{21} ,
- T - temperatura,
- T_m - temperatura gazu nośnego w obszarze głównego strumienia,
- T_o - temperatura odniesienia,
- T_p - temperatura bieguna ograniczająca obszar dyfuzyjny,
- T_s - temperatura powierzchni podłoża,
- W - współczynnik rozdziału atomów osadzanego materiału pomiędzy strumienie J_{3U} oraz J_6 ,
- v - liniowa szybkość przepływu gazu przez komorę reakcyjną,
- V - szybkość wzrostu warstwy wynikająca z podzielenia strumienia kondensacji J_V przez koncentrację atomów osadzanego materiału w ciele stałym,
- x - współrzędna położenia wzdłuż grzejnika,
- y - współrzędna odległości od powierzchni podłoża,
- Z - współczynnik rozdziału atomów osadzanego materiału pomiędzy strumienie J_7 i J_V ,
- * - wolne miejsce powierzchniowe,
- α - współczynnik kondensacji,
- β_1 - czynnik termodyfuzyjny określony stosunkiem współczynników termodyfuzji i dyfuzji reagenta "1" w gazie nośnym,
- δ - grubość warstwy powierzchniowej,
- Θ_1 - ułamek całkowitej liczby miejsc powierzchniowych zajęty przez zaadsorbowany reagent "1",
- η - lepkość gazu,
- ρ - gęstość gazu,
- ω - prędkość kątowna,
- ξ - współczynnik rzędu.

LITERATURA

- [1] Runyan W. R.: Semiconductor Silicon /Electrochem. Soc., New York, 1969/
str. 169
- [2] Watts B. E.: Thin Solid Film, 18 /1973/ 1
- [3] Joyce B. A.: Rept. Progr. Phys., 37 /1974/ 363
- [4] Epitaxial Growth, ed. J. W. Matthews /Academic Press, New York, 1975/
- [5] Shaw D. W.: Crystal Growth: Theory and Techniques, ed. C.H.L Goodman
/Plenum Press, London, 1974/ Vol. 1 str. 1
- [6] Current Topics in Materials Science, ed. E. Kaldis /North-Holl. Pub. Co.,
Amsterdam, 1978/ Vol. 1
- [7] Procesy Technologiczne w Elektronice Półprzewodnikowej /WNT, Warszawa, 1973/
- [8] Schaefer H.: Chemical Transport Reactions /Academic Press, New York, 1964/
- [9] Riedl W. J.: w: Advances in Epitaxy and Endotaxy, ed. H. G. Schneider
and V. Ruth /Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1976/ str. 97
- [10] Ogawa H., Nishizawa T., Kasuga M., Arizumi T.: Jap. J. Appl. Phys., 10 /1971/
1675
- [11] Rai-Choudhury P., Schroder P. K.: J. Electrochem. Soc., 118 /1971/ 107
- [12] United States Patent Office, 3.764.409, Oct. 0, 1973
- [13] Drumiński M., Gessner R.: J. Crystal Growth, 31 /1975/ 312
- [14] Mayer S. E., Shea D. E.: J. Electrochem. Soc., 111 /1964/ 550
- [15] Shaw D. W.: J. Electrochem. Soc., 113 /1966/ 905
- [16] Eversteyn F. C.: Philips Res. Repts, 29 /1974/ 45
- [17] Bloem J.: J. Crystal Growth, 18 /1973/ 70
- [18] Sedgwick T. O., Smith J. E., Ghez R., Cowher M. E.: J. Crystal Growth, 31
/1975/ 264
- [19] Ban V. S., Gilbert S. L.: J. Crystal Growth, 31 /1975/ 284
- [20] Ban V. S.: J. Electrochem. Soc., 125 /1978/ 317
- [21] Bradshaw S. E.: Int. J. Electronics, 21 /1966/ 205
- [22] Bloem J.: J. Crystal Growth, 31 /1975/ 256
- [23] Korec J., Borkowicz J.: Electron Techn., 10 No 3 /1977/ 3
- [24] Reif R., Kamins T. I., Seraswat K. C., J. Electrochem. Soc., 126 /1979/ 644
- [25] Jeffes J. H. E.: J. Crystal Growth, 3/4 /1968/ 13
- [26] Riedl W. J.: Sprawozdanie ONPMP, nr 27/80474/76
- [27] Ban V. S., Gilbert S. L.: J. Electrochem. Soc., 122 /1975/ 1382
- [28] Hunt L. P., Sirtl E.: J. Electrochem. Soc., 119 /1972/ 1741
- [29] Sirtl E., Hunt L. P., Sawyer D. H.: J. Electrochem. Soc., 121 /1974/ 919
- [30] van der Putte P., Giling L. J., Bloem J., J. Crystal Growth, 31 /1975/ 299
- [31] Bloem J., Giling L. J., Graef M. W. M.: J. Electrochem. Soc., 121 /1974/ 1354
- [32] Hurlle D. T. J., Mullin J. B.: J. Phys. Chem. Solids, Suppl. No 1, /1967/ 241
- [33] Nagai H.: J. Crystal Growth, 48 /1980/ 359
- [34] White W. B., Johnson S. M., Danzig G. B.: J. Chem. Phys., 28 /1958/ 751
- [35] Naphthal L. M.: Ind. Eng. Chem., 53 /1961/ 387
- [36] Cruise D. R.: J. Phys. Chem., 68 /1964/ 3797
- [37] Storey S. H., van Zeggeren F.: Can. J. Chem. Eng., 42 /1964/ 54
- [38] JANAF Thermochemical Tables, ed. D. R. Stull /Dow. Chem., Midland Michigan,
1965/
- [39] Physikaliach-Chemische Tabellen, Thermechemische Daten, eds. Landolt
and Börnstein /Springer-Verlag, Berlin, 1960/

- [40] Glassner A.: Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides up to 2500 K, U. S. Atomic Energy Commission, ANL-5750 /1960/
- [41] Kubaschewski O., Evans E. L.: Metallurgical Thermochemistry /Pergamon Press, London, 1958/
- [42] Hunt L. P., Sirtl E., w: Chemical Vapour Deposition, eds. J. M. Blocher and J. C. Withers /Electrochem. Soc., New York, 1970/
- [43] Gilliland E. R.: Ind. Eng. Chem., 26 /1934/ 681
- [44] Arnold J. H.: Ind. Eng. Chem., 22 /1939/ 1091
- [45] Satterfield C. N., Sherwood T. K.: The Role of Diffusion in Catalysis, eds. Addison-Wesley /Reading, mass., 1963/
- [46] Hobler T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorbercy /WNT, Warszawa, 1976/
- [47] Shepherd W. H.: J. Electrochem. Soc., 112 /1965/ 988
- [48] Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquids /Wiley, New York, 1954/
- [49] Grew K. E., Ibbs T. L.: Thermodiffusion in Gases /Cambridge Univ. Press, London, 1952/
- [50] Riedl W. J.: Kristall und Technik, 7 /1972/ 981
- [51] Korec J.: Modelowanie wzrostu warstw krystalicznych z fazy gazowej grafam przepływu masy, praca doktorska, Polit. Wrocławska, 1978
- [52] Korec J., Rupniewski W., Wójcik M.: Krzemowe warstwy homoepitaksjalne, prace ONPMP, zeszyt 6, 1978
- [53] Korec J.: J. Crystal Growth, 46 /1979/ 362
- [54] Korec J.: Electron Tech., 11 No 3 /1978/ 73
- [55] Korec J.: Surface Techn., 10 /1980/ 433, 455
- [56] Abbink H. C., Broudy R. M., Mc Carthy G. P.: J. Appl. Phys., 39 /1968/ 4673
- [57] Nishizawa J., Terasaki T., Shimbo M.: J. Crystal Growth, 17 /1972/ 241
- [58] Alexandrov L. N., Lovyagin R. N.: Thin Solid Films, 20 /1974/ 1
- [59] Bloem J.: J. Crystal Growth, 38 /1977/ 364
- [60] Takahashi R., Koga Y., Sugawara K.: J. Electrochem. Soc., 119 /1972/ 1406
- [61] Prokopiev E. P., Kuznietzov U. N., Bytschov U. A.: Elektronnaia Technika - Materialy, 4 /1972/ 58
- [62] Malinin A. U. i inni, Elektronnaia Technika - Materialy, 10 /1976/ 9
- [63] Schlichting H.: Boundary Layer Theory /Mc Graw Hill, New York, 1968/
- [64] Fujii E., Nakanuma H., Horuna K., Koga Y.: J. Electrochem. Soc., 119 /1972/ 1106
- [65] Sugawara K.: J. Electrochem. Soc., 119 /1972/ 1749
- [66] Eversteyn F. C., Sewerin P. J., van den Brekel C. H. J., Peek H. L.: J. Electrochem. Soc., 117 /1970/ 925
- [67] The Solid Gas Interface, ed. E. A. Flood /M. Dekker Inc., New York, 1967; Mir, Moskwa, 1970/
- [68] Hayward D. O., Trapnell B. M. W.: Chemisorption /Butterworths, London, 1964/
- [69] Brandt S.: Statistical and Computational Methods in Data Analysis /North-Holl. Pub. Co., Amsterdam, 1970; PWN, Warszawa, 1974/
- [70] van den Brekel C. H. J.: Philips Res. Repts, 32 /1977/ 118
- [71] van den Brekel C. H. J., Bloem J.: Philips Res. Repts, 32 /1977/ 134
- [72] Douglas J. M.: Process Dynamics and Control /Prince Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey USA, 1972; WNT, Warszawa, 1976/
- [73] Friedly J. C.: Dynamic Behaviour of Processes /Prince Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey USA, 1972; WNT, Warszawa, 1975/ Vol. 1

- [74] Sdcs E.: Hasonlosag es modell /Muszaki Konyvkiado, Budapest, 1972; WNT, Warszawa, 1977/
- [75] Robichoud L., Boisvert M., Robert J.: Graphes de fluence /Eyrolles, Paris, 1961; PWN, Warszawa, 1968/
- [76] Chow Y., Cassagnol E.: Theorie et applications des graphes de transfert /Dunot, Paris, 1965/
- [77] Schwetlick K.: Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen /VEB.Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971; PWN, Warszawa, 1975/
- [78] Kaldis E., w: Crystal Growth - Theory and Techniques, ed. C. H. L. Goodman /Plenum Press, London, 1974/ Vol. 1, str. 49
- [79] Crystal Growth an Introduction, ed. P. Hartman /North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1973/
- [80] Hirth J. P.: J. Crystal Growth, 17 /1972/ 63
- [81] Korec J.: J. Crystal Growth, 49 /1980/ 547
- [82] Korec J.: J. Crystal Growth, 46 /1979/ 655
- [83] Adamczewska J., Budzyński T.: Prace ITE, Zeszyt 5, 1977
- [84] Adamczewska J., Budzyński T.: Thin Solid Films, 56 /1979/ 267
- [85] Korec J., Borkowicz J.: Electron. Techn., 11 No 4 /1978/ 39
- [86] Kuijter K. M., Giling L. J., Bloem J.: J. Crystal Growth, 22 /1974/ 29
- [87] Korec J.: Electron Techn., 11 No 4 /1978/ 33
- [88] Bloem J.: J. Crystal Growth, 18 /1973/ 664
- [89] Wójcik M., Rupniewski W.: V Konf. Mikr. Elektron. Ciała st., Warszawa-Jadwisin, 1978, str. 315
- [90] Rupniewski W., Wójcik M., w: Materiały dla Elektroniki Technologia Monokryształizacji /Wyd. Geolof., Warszawa, 1980/ str. 212
- [91] Rupniewski W., Wójcik M.: XI Int. Cong. Crystallogr., Warszawa, 1980
- [92] Borkowicz J., Korec J., Nossarzewska-Orłowska E.: Phys. Stat. Sol. /a/, 48 /1978/ 225
- [93] Grove A. S., Roder A., Sah C. T.: J. Appl. Phys., 36 /1965/ 802
- [94] Langar P. H.: J. Electrochem. Soc., 121 /1974/ 563
- [95] Choo S. C., Leong M. S., Kuan K. L.: Solid St. Electronics, 19 /1976/ 561
- [96] Severin J. C.: Bell Syst. Tech. J., 41 /1962/ 387

	Str.
Wstęp	4
Część I: Przegląd stanu wiedzy	5
1. Charakterystyka ogólna procesu CVD	6
2. Obliczenia termodynamiczne	12
3. Modele opisujące kinetykę wzrostu warstw	24
Część II: Model procesu CVD	37
1. Charakterystyka modelu	38
2. Zasady modelowania	39
3. Współczynniki przenoszenia masy	41
4. Model	49
5. Dyskusja modelu	60
Załącznik A: Konstrukcja grafów przepływu	63
Część III: Weryfikacja doświadczalna modelu dla przypadków szczególnych procesu CVD	69
1. Podstawowy układ równań	70
2. Reakcja chemiczna pierwszego rzędu	72
3. Reakcja chemiczna drugiego rzędu	76
4. Reakcja chemiczna pseudo-pierwszego rzędu	83
5. Przykład zastosowania modelu do optymalizacji parametrów procesu epitaksji krzemu	90
Zakończenie	96
Literatura	101

