

ESTYMACJA CIŚNIENIA W REAKTORZE DO SYNTEZY InP METODĄ HGF NA PODSTAWIE POMIARU ROZKŁADU TEMPERATURY

Andrzej Materna¹, Marek Orzyłowski², Zbigniew Rudolf²

Omówiono budowę urządzenia do syntezy fosorku indu (InP) metodą HGF (*Horizontal Gradient Freeze*) wędrującego gradientu temperatury oraz podstawowe zagadnienia związane ze sterowaniem tym procesem. Opisano zagadnienie pożądanego rozkładu temperatury w strefie parowania fosforu. Przeprowadzono pomiary temperatury w tej strefie i zbadano powtarzalności tego rozkładu. Podsumowanie zawiera wnioski dotyczące prawidłowej konstrukcji urządzenia oraz wymagań związanych z przygotowaniem i bezpiecznym prowadzeniem procesu syntezy InP.

1. WSTĘP

Fosforek indu (InP) jest ważnym materiałem półprzewodnikowym, służącym do wytwarzania bardzo szybkich przyrządów mikroelektronicznych i optoelektronicznych w postaci elementów dyskretnych i układów scalonych przeznaczonych do transmisji danych z przepływnością ~ 40 Gb/s [1].

Pierwszą fazą w technologii wytwarzania monokryształów z InP jest synteza składników (indu i fosforu), w wyniku której otrzymywany jest polikrystaliczny InP, stanowiący materiał wsadowy do procesów monokryształizacji. Dobra jakość zsyntezowanego materiału tzn. minimalna ilość zanieczyszczeń i jednorodna stechiometria wpływa na własności fizyczne otrzymywanych monokryształów InP oraz decyduje o uzyskach w procesach monokryształizacji.

Synteza InP, w wyniku której otrzymuje się związek chemiczny fosforu z indem jest procesem trudnym i bardzo niebezpiecznym. Wynika to z faktu, że proces przebiega w wysokiej temperaturze (temperatura topnienia InP wynosi 1062 °C), a ciśnienie par fosforu (które są łatwopalne i trujące) w warunkach równowagi fazowej wynosi ~ 3 MPa. Proces syntezy metodą HGF (*Horizontal Gradient Freeze*)

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Z-6, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: Andrzej.Materna@itme.edu.pl

² Przemysłowy Instytut Elektroniki, 00-241 Warszawa, ul. Długa 44/50

przewodzony jest w poziomym, rurowym reaktorze kwarcowym, umieszczonym w metalowej komorze syntezy (autoklawu), wewnątrz której znajduje się wielosekcyjny układ grzejny. W czasie procesu syntezy wewnętrzne ciśnienie par fosforu (p_p) w reaktorze kwarcowym, kompensowane jest przez ciśnienie gazu obojętnego - argonu (p_{Ar}), który otacza reaktor wypełniając komorę autoklawu. Wykres równowagi fazowej In-P przedstawiony jest przez J. van den Boomgaard [4].

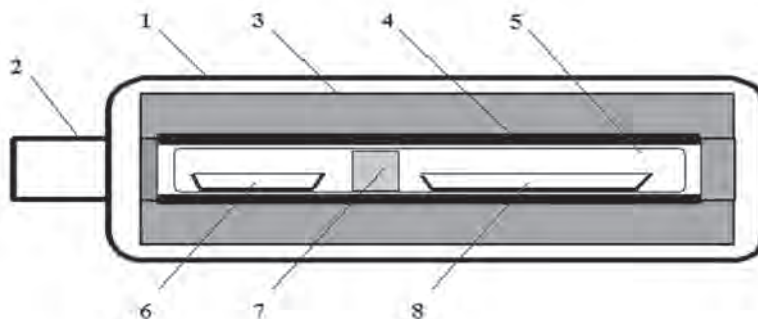
Przyjęto, że ciśnienie par fosforu (p_p) jest dominującym czynnikiem, determinującym ciśnienie w reaktorze. Ciśnienie cząstkowe par indu jest wielokrotnie niższe i można je zaniedbać. Założono, że z uwagi na wytrzymałość kwarcowej ampuly reaktora, bezwzględna wartość różnicy ciśnień, Δp (pomiędzy ciśnieniem występującym w komorze syntezy, a ciśnieniem wewnętrznym w reaktorze), nie może być większa niż 0,2 MPa gdzie: $\Delta p = p_{Ar} - p_p$, tzn. $0 \leq |\Delta p| \leq 0,2$ MPa.

Zamknięta ampula zbiornika kwarcowego (jakim jest reaktor poz.5 Rys. 1), w postaci walca o obłych denkach, ma większą wytrzymałość w kierunku naprężeń ściskających zbiornik od zewnątrz, niż naprężeń rozrywających go od wewnątrz. Przyjęte założenie progowej wytrzymałości ampuly reaktora na nadciśnienie zewnętrzne 0,2 MPa było wymagającym kryterium odnośnie stabilności temperatury źródła T_p , a w konsekwencji „uzyskania” stabilnego ciśnienia w reaktorze, zbliżonego do ciśnienia zewnętrznego argonu p_{Ar} . Zastosowanie tych założeń w urządzeniu modelowym pozwoliło na przeprowadzenie bezpiecznych i bezawaryjnych procesów syntezy InP.

Jednym z problemów trudnych do rozwiązania jest brak możliwości bezpośredniego pomiaru ciśnienia par fosforu (p_p) w reaktorze. Wynika to z wymagań czystości materiałowej składników, agresywności samych par fosforowych oraz ich wysokiego ciśnienia i temperatury podczas procesu syntezy InP. Dlatego sterowanie ciśnieniem par fosforu można przeprowadzić jedynie pośrednio, poprzez kształtowanie i pomiar profili temperatury wielosekcyjnego grzejnika rurowego, otaczającego reaktor. Trudność w uzyskaniu właściwych efektów sterowania polem temperatur (a w konsekwencji ciśnieniem par fosforu p_p w reaktorze) związana jest z silną konwekcją wewnątrz wysokociśnieniowej komory syntezy i wewnątrz reaktora oraz koniecznością spełnienia warunku równowagi ciśnień w układzie reaktor kwarcowy – komora syntezy. Jeżeli warunek dopuszczalnej równowagi ciśnień (Δp) nie jest spełniony, następuje rozerwanie lub zgniecenie (eksplozja bądź implozja) reaktora i wydostanie się par fosforu do wnętrza komory syntezy (autoklawu), gdzie w wyniku ich resublimacji tworzą się osady łatwopalnego i silnie toksycznego białego fosforu.

2. BUDOWA URZĄDZENIA I STEROWANIE PROCESEM SYNTEZY InP METODĄ HGF

Urządzenie (autoklaw) do syntezy InP metodą wędrującego gradientu temperatury (HGF) składa się ze stalowej komory ciśnieniowej, w której umieszczony jest dwustrefowy, rurowy poziomy piec o grzaniu oporowym, podzielony na strefę nisko- i wysokotemperaturową. Wewnątrz pieca znajduje się reaktor w postaci hermetycznie zaspawanej ampuly kwarcowej (Rys. 1).



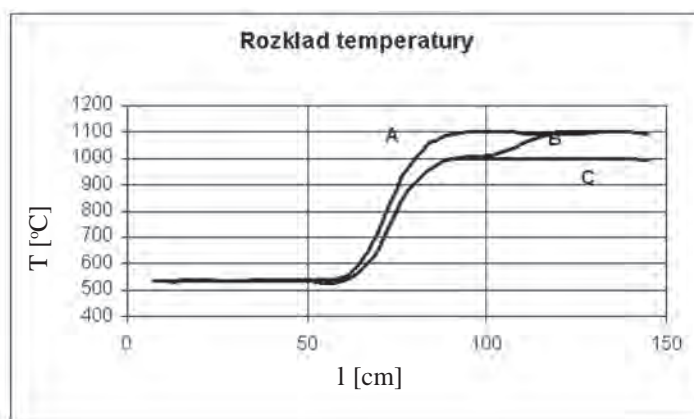
Rys. 1. Schemat urządzenia do syntezy InP: 1 – komora ciśnieniowa- autoklaw, 2 – przedsiónek załadowniczy, 3 – izolacja pieca rurowego, 4 – grzejnik wielosekcyjny, 5 – reaktor w postaci zamkniętej ampuly kwarcowej, 6 – pojemnik z fosforem, 7 – przegroda antykonwekcyjna przepuszczająca pary fosforu, 8 – łożka z indym w strefie syntezy.

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for InP synthesis by HGF method: 1 - pressure chamber (autoclave), 2 - loading tube, 3 - thermal insulation, 4 - multizone heater, 5 - closed quartz reactor, 6 - phosphorus container, 7 - anticonvection barrier, 8 - indium container.

Strefa niskotemperaturowa pieca - strefa fosforu, w której podgrzewana jest część reaktora z umieszczonym pojemnikiem z odpowiednią naważką fosforu czerwonego. Fosfor sublimując, stanowi źródło par tego pierwiastka w procesie syntezy. Temperatura w tej części reaktora podnoszona jest od temperatury pokojowej do 560°C i wyznacza wartość rosnącego ciśnienia od stanu wstępnej próżni do ~ 3 MPa. Zależność ciśnienia par fosforu od temperatury jest nieliniowa.

Strefa wysokotemperaturowa pieca - strefa syntezy, nagrzewana jest do temperatury ~ 1100°C i obejmuje część reaktora, w której znajduje się łożka z umieszczoną naważką indu. Dyfuzja par fosforu do indu (w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury) powoduje powstanie ciekłego, zsyntezowanego InP. W następnym etapie następuje powolne studzenie tej strefy w wyniku czego zachodzi kierunkowa

krystalizacja wsadu w łódce i otrzymywanie polikrystalicznego InP. Dokonuje się to przez odpowiednie sterowanie temperaturą grzejników tej strefy. W tym celu należy „uformować” w tej części pieca przesuwający się gradient temperatury, który spowoduje „wędrowanie” frontu krystalizacji wzdłuż osi łódki z zadaną prędkością. Średnia prędkość przesuwu gradientu wynosi 6÷10 cm/h. W trakcie krystalizacji w strefie fosforowej (niskotemperaturowej) powinien utrzymywać się stały poziom temperatury. Rozkład temperatury podczas procesu syntezy InP oraz początkowy i końcowy rozkład temperatury w reaktorze w trakcie krystalizacji wsadu przedstawiono na Rys.2. Rozkład ten ilustruje zmiany temperatury w funkcji odległości od początku pieca, oznaczonej jako „l”.



Rys. 2. Rozkład temperatury w reaktorze: A – podczas syntezy i na starcie krystalizacji, B - w trakcie krystalizacji, C – po krystalizacji.

Fig. 2. Temperature distribution inside quartz-reactor: A - during synthesis process, B - during crystallization, C - after crystallization.

Profil temperatury wewnątrz reaktora kwarcowego utrzymywany jest poprzez kilkunastosekcyjny grzejnik rurowy o niezależnie sterowanych sekcjach grzejnych typu master, włączonych w system mikroprocesorowy i zarządzanych przez centralny komputer.

Podczas procesu syntezy, można wyróżnić następujące stadia pracy urządzenia:

- wieloetapowe rozgrzewanie urządzenia ze stabilizacją temperatury źródła fosforu T_p w reaktorze kwarcowym na poziomach pośrednich – dla każdego poziomu ciśnienia należy zapewnić odpowiedni rozkład temperatury w strefie sublimacji fosforu,

Estymacja ciśnienia w reaktorze do syntezy InP metodą HGF..

- etap syntezy, który wymaga równowagowego ciśnienia par fosforu p_p oraz określonego, ustabilizowanego rozkładu temperatury w piecu,
- etap krystalizacji InP związany z wieloetapową zmianą temperatury kilkunastu sekcji grzejnych w strefie wysokotemperaturowej, dla uzyskania właściwej wartości spadku temperatury i odpowiedniej prędkości wędrówki frontu krystalizacji wzdłuż osi reaktora,
- wieloetapowe studzenie urządzenia ze stabilizacją ciśnienia par fosforu w reaktorze na poziomach pośrednich – dla każdego poziomu należy zapewnić odpowiedni rozkład temperatury w strefie sublimacji fosforu.

3. DOBÓR PROFILI TEMPERATURY W STREFIE NISKOTEMPERATUROWEJ

Proces sublimacji źródła fosforu P_{ZR} przebiega zgodnie z równaniem:

$$(4P)_{ZR} + \Delta q \Leftrightarrow (P_4)_G \quad (1)$$

gdzie: Δq – ciepło dostarczone do źródła dla otrzymania par fosforu (P_4), $\Delta q > 0$.

Związek pomiędzy zmianą ciśnienia (p_p), a temperaturą (T_p) par fosforu w stanach równowagi procesu sublimacji musi spełniać równanie Clapeyrona-Clausiusa:

$$dp_p/dT_p = \Delta q / [(V_G - V_{ZR}) T_p] \quad (2)$$

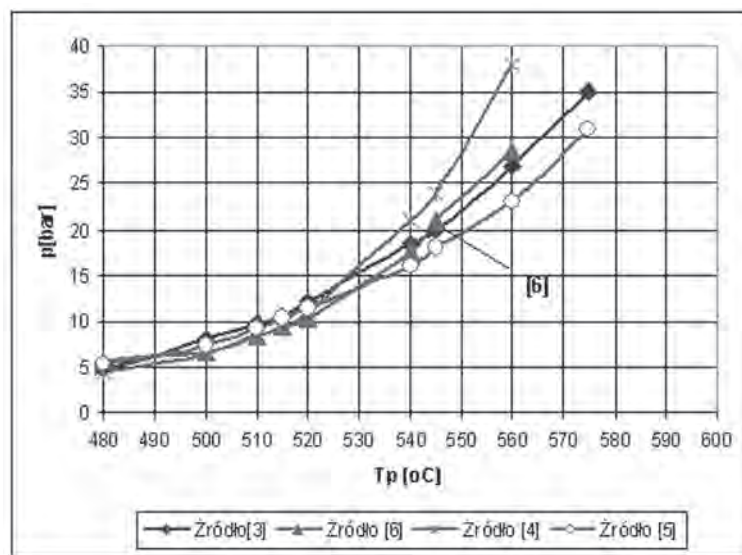
gdzie: $\Delta q > 0$ molowe ciepło sublimacji, zależne od T_p , $(V_G - V_{ZR}) > 0$ różnica objętości molowych fosforu w fazie pary i w źródle zależne tylko od T_p . W rezultacie ciśnienie par fosforu zależy jedynie od temperatury, jako podstawowej zmiennej niezależnej w tym procesie termodynamicznym:

$$p_p = \int_{T_0}^{T_p} \{ \Delta q / [(V_G - V_{ZR}) T] \} dT \quad (3)$$

gdzie: T_0 - temperatura pokojowa (20°C).

Ponieważ prawa strona równania (2) jest dodatnia ciśnienie musi rosnąć wraz z temperaturą.

Wyznaczenie zależności ciśnienia pary nasyconej fosforu od temperatury źródła fosforu $p = f(T)$, jest zagadnieniem trudnym technicznie. W efekcie na określenie tych zależności mają wpływ zastosowana metoda pomiaru i szczegóły konstrukcyjne układu pomiarowego. Zależności ciśnienia tych par od temperatury w warunkach statycznych [2] podawane w różnych źródłach literaturowych [3-5] są przedstawione na Rys. 3.



Rys. 3. Zależności ciśnienia par fosforu od temperatury, podawane przez różne źródła literaturowe.

Fig. 3. Phosphorus gas pressure v.s. temperature according to different authors.

Niejednoznaczność zależności, przedstawionych na Rys. 3, w zakresie różnych temperatur i ciśnień może mieć związek z różnymi odmianami alotropowymi fosforu, i/lub nierówno znacznymi temperaturami brzegowymi komór, dla których te pomiary przeprowadzano.

W niniejszej pracy, jako „najbliższą rzeczywistości” wybrano charakterystykę źródła [6] z Rys. 3, odpowiadającą zależności ciśnienia pary nasyconej (p_p) od temperatury, sublimującego źródła fosforu (T_p), wg skorygowanego wzoru Bachmanna i Buehlera [3, 11] oraz po analizie kilkudziesięciu procesów poziomej syntezy InP, przeprowadzonych w ITME w urządzeniu modelowym [10] o ładunku do 2 kg, w których z powodzeniem udało się powiązać oszacowanie (estymację) tego ciśnienia, na podstawie pomiaru temperatury w najchłodniejszej części reaktora. W procesach tych spistość kwarcowych ścianek ampule została zachowana do końca procesu syntezy, tzn. nierównowaga ciśnień Δp , nie przekroczyła wytrzymałości na rozerwanie ampule reaktora.

Dla zakresu temperatur T_p (525°C÷560°C), eksperymentalnie uzyskano zależność $p_p = f(T_p)$ w postaci:

$$\ln p_p (\text{atm.}) = - [11,1 \times 10^3 / T_p (K)] + 16,6 \quad (4)$$

Wyznaczone ciśnienie p_p powinno być większe od ciśnienia dysocjacji p_l w skryształizowanym InP (o temperaturze $T_s \sim 1000^\circ\text{C}$). Zgodnie z ustaleniami Bachmanna, p_l określa zależność:

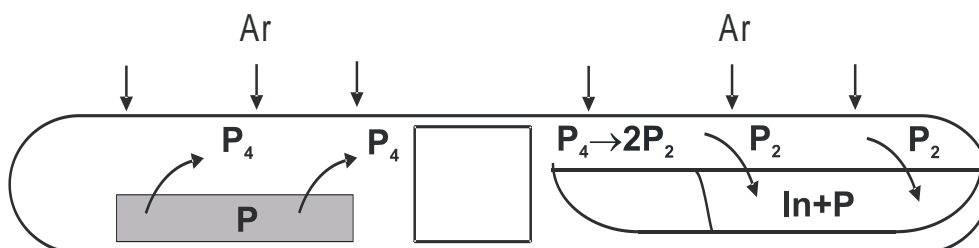
$$\log p_1(\text{atm.}) = - [17,8 \times 10^3/T_s(K)] + 13,72 \quad [7] \quad (5)$$

i dla powyższych temperatur spełniona jest nierówność $p_p > p_1$.

W przypadku „wystąpienia” (w reaktorze) obszaru o temperaturze niższej od T_p , w którym nie będzie zachodziło zjawisko wyrównania temperatur z obszarami sąsiednimi, to zgodnie z Rys.3, ta „niższa lokalna temperatura” spowoduje obniżenie ciśnienia par fosforu w reaktorze w odniesieniu do ciśnienia obliczonego dla T_p z zależności (4). Może to być przyczyną powstania nadmiernej różnicy ciśnień (Δp).

Jak wspomniano, w procesie syntezy w reaktorze kwarcowym, podgrzewanie fosforu powoduje jego sublimację i intensywne parowanie. Równocześnie w wysokotemperaturowej strefie pieca gdzie znajduje się łożka z indem, w wyniku dyfuzji fosforu do indy następuje właściwa synteza InP. W niższej temperaturze powstają mniej aktywne, czteroatomowe cząsteczki par fosforu P_4 , które w wyższej temperaturze rozpadają się na aktywniejsze cząsteczki dwuatomowe P_2 .

$P_4 + Q = 2P_2$. W strefie o niższej temperaturze, cząstki P_2 przechodzą ponownie do struktury P_4 . W wyniku wspomnianych procesów fizycznych i chemicznych zachodzi równowaga dynamiczna cząstek fosforu prowadząca do wytworzenia się określonego ciśnienia wewnętrznego p_p w ampule reaktora. Rys. 4 pokazuje schemat takiej syntezy.



Rys. 4. Schemat poziomej syntezy InP w reaktorze kwarcowym metodą HGF [10].

Fig. 4. Schematic diagram of InP synthesis by HGF method in quartz ampoule [10].

Ponieważ ciśnienie par fosforu w reaktorze w trakcie procesu dochodzi do $\sim 3\text{MPa}$, w celu dokładnej jego kompensacji przez ciśnienie gazu obojętnego – argonu w autoklawie, konieczne jest określenie rzeczywistego, dynamicznego przebiegu ciśnienia podczas procesu syntezy oraz powtarzalności zmian tego ciśnienia w ampule w kolejnych procesach. Jak już wspomniano brak jest środków technicznych do oceny ciśnienia wewnątrz ampule podczas procesu syntezy. Dlatego uznano za możliwe (jak w urządzeniu modelowym) zastosowanie również w urządzeniu produkcyjnym pośredniej oceny ciśnienia par fosforu p_p ze wskazań temperatury czujników (termoelementów) umieszczonych w pobliżu strefy, gdzie znajduje się sublimujący fosfor. W urządzeniu takim można otrzymywać wlewki polikrystalicznego InP o ciężarze do 7000 g.

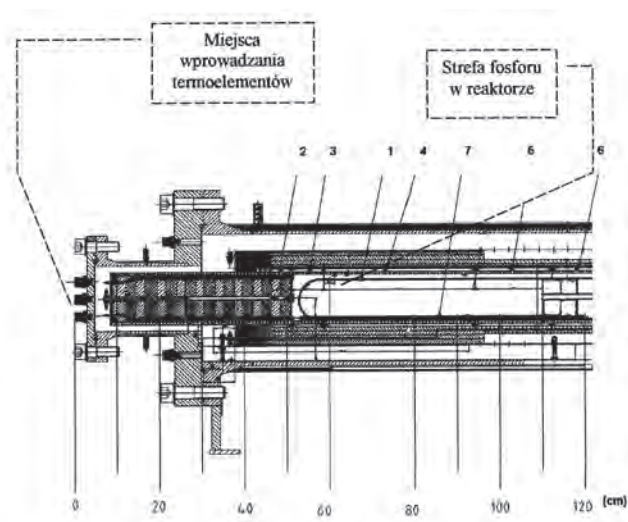
Rozkład temperatury w autoklawie, a w szczególności w reaktorze wskazuje, że strefa wysokotemperaturowa (Rys. 2) jest nagrzewana do temperatury dwukrotnie wyższej niż strefa fosforowa. Główny strumień ciepła wytworzony w prawej części reaktora – w strefie syntezy (Rys. 1), płynie w kierunku niskich temperatur. Zastosowanie specjalnej przegrody antykonwekcyjnej hamuje główny strumień ciepła, rozpraszając go w strefach pośrednich i stanowi barierę termiczną dla strefy niskotemperaturowej. Autoklaw wyposażono również w zapory termiczne. Przyjęty model przepływu strumieni cieplnych w reaktorze pozwolił na niezależną regulację strefy niskotemperaturowej w której ciepło odprowadzane było do ścianek reaktora oraz umożliwił migrację sublimowanej masy par fosforowych i ich dyfuzję do indu.

W procesie syntezy InP można wyróżnić składowe etapy cząstkowe:

- endotermiczną sublimację źródła fosforowego z wygenerowaniem par P_4 ,
- transport masy par fosforowych i ich przemiany strukturalne $P_4 \leftrightarrow 2P_2$,
- reakcje chemiczne związane z dyfuzją fosforu do indu i utworzenie InP – ciecz,
- przejście z fazy ciekłej do fazy stałej – krystalizacja InP.

Etapy te (oprócz krystalizacji) odbywają się równolegle i mają wpływ na czas stabilizowania się ciśnienia par (p_p) w reaktorze w poszczególnych, programowalnych krokach. W początkowej fazie nagrzewania reaktora, proces sublimacji fosforu decyduje o stałej czasowej danego kroku, natomiast po osiągnięciu przez źródło P, temperatury ponad 510°C i odpowiednim nasyceniu indu przez fosfor, szybkość dyfuzji decydowała o czasie etapu w danym kroku i stabilizacji ciśnienia par fosforu wewnątrz reaktora.

Na Rys. 5 przedstawiono usytuowanie fosforowej części reaktora kwarcowego (1) względem sekcji grzejnych strefy niskotemperaturowej N01(2), N02(3), N03(4), N04(5), P01(6) i termoelementu (7).



Rys. 5. Szkic rozmieszczenia elementów w strefie fosforu.
Fig. 5. Cross section of autoclave with phosphorus zone furnace heater.

Ze względu na usytuowanie, sekcję N03(4) można uważać za centralną sekcję strefy sublimacji fosforu, zaś jej długość powoduje, że powinna ona mieć zasadniczy wpływ na temperaturę w tym obszarze.

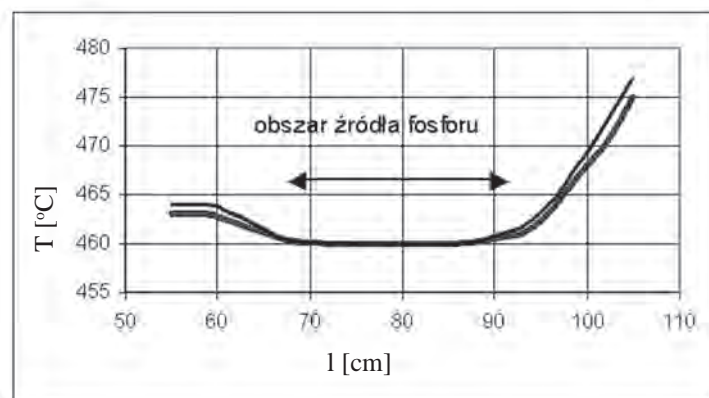
Programowanie poziomów temperatur pozostałych sekcji grzejnych pieca ma również istotny wpływ na wartość i rozkład temperatury w strefie fosforowej. Ponadto temperatury te są bardzo uzależnione od konwekcyjnej wymiany ciepła ze strefą syntezy gdzie znajduje się ind, mający wyższą temperaturę, niż strefa fosforowa.

Na Rys. 5 naniesiono podziałkę centymetrową i wszystkie wyniki pomiaru odnoszą się do tej podziałki.

Zmiany temperatury T_p w obszarze początku ampuly reaktora mogą być znaczne, dlatego w tym obszarze temperatura powinna być wyższa od minimalnej dla całego reaktora. Przy ocenie pośredniej ciśnienie $p = f(T)$ powinno być w miarę możliwości jednoznacznie związane z parametrami temperaturowymi procesu sublimacji fosforu. W tym przypadku należało przede wszystkim ustalić warunki odpowiedniego rozkładu temperatury w obszarze źródła fosforu. Obszar ten powinien charakteryzować się temperaturą o ściśle określonej wartości, oraz dodatkowo:

- temperatura ta powinna być istotnie niższa od temperatury w pozostałych częściach reaktora,
- w celu jednoznaczności określenia wartości ciśnienia od wartości temperatury, rozkład jej w obszarze źródła fosforu powinien być stałowartościowy, z dopuszczalnym odchyleniem $\delta T_p = \pm 1^\circ\text{C}$ od wartości zadanej,
- odpowiednio „rozległy”, aby ewentualne zakłócenia temperatury na zewnątrz tego obszaru, nie powodowały istotnych zmian temperatury w jego wnętrzu.

Przykładowe profile rozkładu temperatury wzdłuż osi pieca dla strefy fosforu, które spełniają postawione wymagania są przedstawione na Rys. 6.



Rys. 6. Rozkłady temperatury w strefie fosforu dla ciśnienia $p = 0,3 \text{ MPa}$, \leftrightarrow oznacza rozmieszczenie źródła fosforu w reaktorze.

Fig. 6. Temperature distributions at phosphorus zone for $p = 0.3 \text{ Mpa}$ \leftrightarrow means phosphorous source arrangement in quartz ampoule.

4. WYNIKI POMIARÓW

Dla wyznaczenia efektów cieplnych zachodzących w czasie syntezy InP dokonano pomiarów rozkładów temperatury w strefie fosforowej reaktora przy temperaturach kontrolnych, odpowiadających różnym poziomom ciśnienia par fosforu. Pomiary przeprowadzono w następujących warunkach:

- 1) z reaktorem wypełnionym argonem – proces pomiarowy w układzie otwartym,
- 2) z reaktorem zawierającym tylko fosfor – proces pomiarowy z hermetyzacją,
- 3) z reaktorem zawierającym fosfor i ind – procesy testowe syntezy InP.

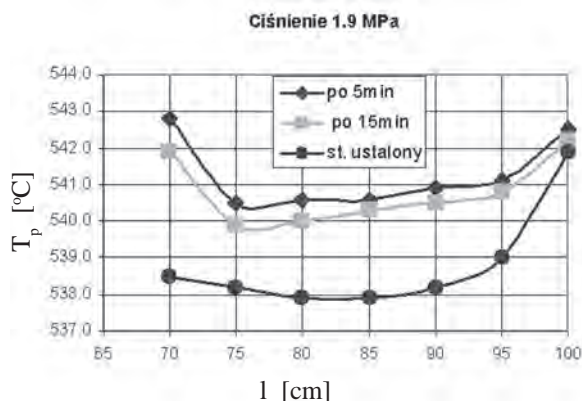
Ad 1.

Wstępne pomiary rozkładu temperatury w strefie fosforu były przeprowadzane z użyciem ampuly otwartej. Pomiar taki najłatwiej jest przeprowadzić bez obecności fosforu, stosując kwarcowy reaktor pomiarowy z odciętym końcem o współczynniku otwarcia ~6%. W miejsce fosforu rozłożono sproszkowany grafit. Rozkład taki wyznaczono przy pomocy termoelementu Ni-NiCrSi, przesuwanego we wnętrzu reaktora, i eksperymentalnie oceniono, że jego wskazania różniły się od temperatury atmosfery gazowej o (-1°C), dla zakresu temp. $480\div 550^{\circ}\text{C}$. W efekcie ampula była wypełniona argonem o tym samym ciśnieniu co jej otoczenie ($\Delta p = 0$). Pozwoliło to na wstępne oszacowanie parametrów programu komputerowego, sterującego programowalnymi krokami z wielosekcyjną regulacją temperatury i ciśnienia zewnętrznego, bez obawy uszkodzenia reaktora. Pomiary te przeprowadzono dla całego, wymaganego zakresu ciśnień p do 3 MPa, w odstępach $\delta p = (0,2\div 0,4)\text{MPa}$, (0 MPa – ciśnienie atmosferyczne). W czasie rozgrzewania reaktora wraz ze wzrostem temperatury podnoszone było również ciśnienie w autoklawie. Regulator kontrolujący to ciśnienie pracował ze strefą nieczułości w przedziale $\delta p = (-0,01 \div +0,02)\text{MPa}$. Czas stabilizacji temperatury po zmianie ciśnienia był znacznie dłuższy (~ 50 min) niż czas stabilizacji temperatury po zmianie nastawy regulatora temperatury (~ 20 min). Mogło to być spowodowane dostawaniem się do wnętrza reaktora chłodniejszej „porcji” argonu podczas zmian p_{Ar} . Zmiany ciśnienia Ar dotyczyły całej objętości autoklawu.

Przykładowy rozkład temperatury strefy fosforu odpowiadającej ciśnieniu jego par $p = 1,9\text{MPa}$ w reaktorze wypełnionym argonem jest przedstawiony na Rys. 7.

Wykres przedstawia stabilizację temperatury po etapie rozgrzewu urządzenia w czasie 5 i 15min od chwili osiągnięcia wartości temperatury zadanej, oraz po czasie ~ 40 min, który odpowiada stanowi ustalonemu. Średni czas odczytu punktu pomiarowego wynosił ~ 2 min. Z pomiarów tych wynika, że poziom temperatury w strefie fosforu ulega w miarę upływu czasu obniżeniu. Zjawisko to można wytłumaczyć przeregulowaniem (~ 2°C) ponad temperaturę zadaną, w trakcie ustalania się temperatury w strefie fosforowej w piecu i reaktorze, oraz wpływem zmian ci-

śnienia w autoklawie. Ponadto przewodność cieplna argonu jest wyraźnie mniejsza w porównaniu do par fosforu.



Rys. 7. Rozkład temperatury w strefie fosforu przy wypełnieniu ampouły argonem.

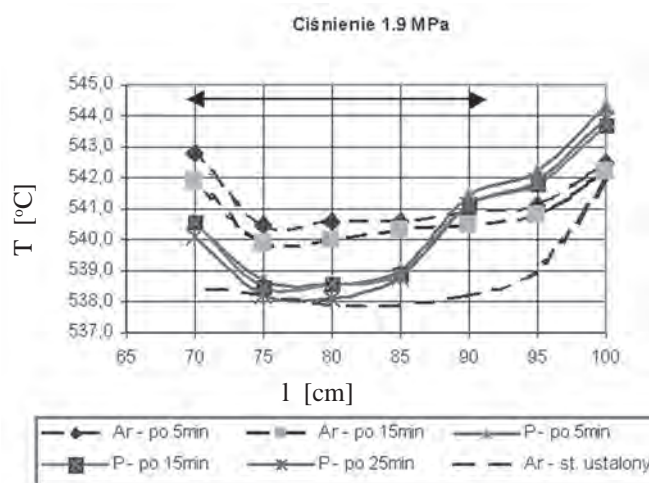
Fig. 7. Temperature distribution at phosphorus zone in argon filled ampoule.

Ad 2.

W następnym etapie pomiarów należało wyjaśnić, czy przy wypełnieniu ampouły parami fosforu, wymiana ciepła nie różni się istotnie w porównaniu do wypełnienia argonem i czy w rezultacie uzyskuje się podobny rozkład temperatury w strefie fosforu. Pomiary rozkładu temperatury w strefie fosforu wykonano w ampule hermetyzowanej, wypełnionej samym fosforem. Warunki nastaw temperaturowych i ciśnieniowych były podobne jak przy pomiarach w argonie. Uzyskano tutaj inne wyniki niż w przypadku ampouły wypełnionej argonem. Należy zaznaczyć, że pary fosforu w stosunku do argonu posiadają inne parametry fizyczne, takie jak wielkość cząsteczki (np. P_4), pojemność, przewodność cieplną.

Dla lepszego porównania zmian, rozkłady temperatury w ampoułach wypełnionych argonem i samym fosforem są zaprezentowane łącznie na Rys. 8, z czego wynikają następujące wnioski:

1. minimum temperatury w strefie fosforu jest wartością przybliżoną do temperatury w stanie ustalonym z obecnością argonu,
2. szerokość strefy o obniżonej temperaturze w ampule z fosforem zmniejsza się (na 85÷90 cm). Może to wskazywać na większy wpływ podwyższonej temperatury przegrody antykonwekcyjnej - (temperatura na 100 cm.). Z drugiej strony, zgodnie z opinią [12], „większy wpływ przegrody nie może manifestować się występowaniem dodatkowych punktów przegięcia na profilach temperatur, a jedynie różnicą szybkości spadku temperatury w bezpośrednim sąsiedztwie przegrody. Szybkości te były porównywalne w obu procesach (Rys. 8). Odmienny przebieg profilu zmian



Rys. 8. Dynamiczne zmiany rozkładu temperatury dla ampouły wypełnionej argonem i ampouły wypełnionej fosforem przy ciśnieniu 1.9 MPa (Ar – ampouła wypełniona argonem, P – ampouła wypełniona fosforem).

Fig. 8. Dynamic change of temperature distributions for: Ar - argon filled ampoule, P - phosphorus filled ampoule at pressure $p = 1.9$ MPa.

temperatury zarejestrowany w procesie z fosforem wskazuje na uformowanie się 4-ech stref cieplnych sąsiadujących ze sobą, między którymi występują „skokowe” zmiany pochodnej temperatury wzdłuż osi reaktora. Powstanie takiego rozkładu można zinterpretować bieżącym rozmieszczeniem źródła fosforu nieco innym niż podano na Rys. 8 (źródło zalega w pasie 75-85 cm, a nie 69-91 cm dlatego, że pomiar był wykonywany w momencie gdy fosfor odparował już ze stref brzegowych źródła). W rezultacie w reaktorze uformowały się „zamknięte” komórki konwekcji, które zróżnicowały poziomy rozkład temperatury w ampule. Zaczynając od skrajnie lewego obszaru reaktora: pierwsza komórka konwekcji między lewym krańcem źródła, a (75 cm), obszar właściwego źródła z intensywną konwekcją nad nim (75-85 cm), trzecia komórka konwekcji z prawej strony źródła (85-90 cm), obszar intensywniejszego mieszania (poziomego) międzykomórkowego (90-95 cm) i komórka czwarta w stronę przegrody antykonwekcyjnej (95-100 cm). Cyrkulacja gazu w dwóch ostatnich komórkach powinna być zgodna i lewoskrętna, natomiast krążenie w pierwszej komórce ma prawdopodobnie charakter prawoskrętny ”

- minimalna temperatura w strefie ustala się szybciej (po ~ 30 min), co można przypisać procesowi sublimacji intensyfikującemu konwekcję i szybszą wymianą ciepła ze ściankami ampouły reaktora.

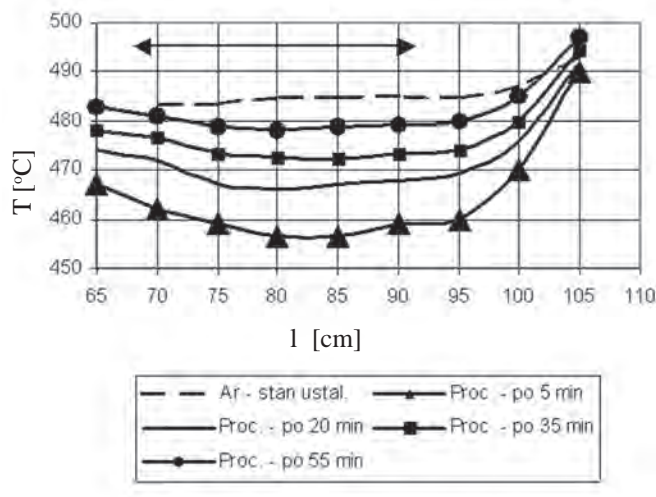
W momencie zakończenia etapu rozgrzewu ampuley z fosforem, nie obserwuje się jak w przypadku ampuley z argonem, przegrzania strefy. (Rys. 8).

Ad 3.

Następna seria pomiarów dotyczyła warunków testu technologicznego procesu syntezy InP, gdy ampulea reaktora była załadowana fosforem i indem. Przy estymacji ciśnienia par fosforu podczas syntezy przyjęto następujące założenia:

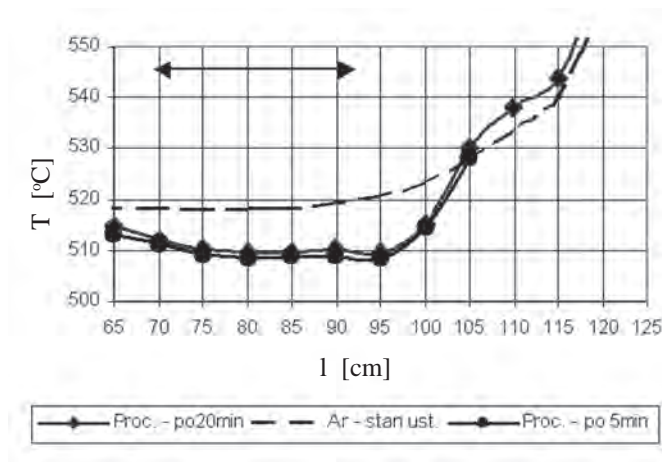
- o ciśnieniu par fosforu - p_p decyduje uśredniona temperatura powierzchni parowania źródła, która powinna być najniższą temperaturą w reaktorze,
- ze względu na transport ciepła głównie przez konwekcję, najniższa temperatura będzie występowała w strefie fosforowej reaktora,
- przyjęta zależność ciśnienia pary nasyconej fosforu od temperatury $p = f(T)$ jest dokładna dla całego zakresu rozpatrywanych ciśnień (do 3 MPa).

Wykonane wykresy przedstawiają zmienne w czasie rozkłady temperatury strefy fosforowej podczas stabilizowania się temperatury pieca, odpowiadające trzem różnym ciśnieniom, podczas wieloetapowego rozgrzewania urządzenia. Wykresy te zestawione są z rozkładem temperatury dla argonu. Rys. 9-11 przedstawiają wykresy dla ustalania się ciśnień: 0.6 MPa, 1.25 MPa oraz 1.6MPa. Temperatura w części wysokotemperaturowej pieca była taka, jak przy pomiarach w argonie.



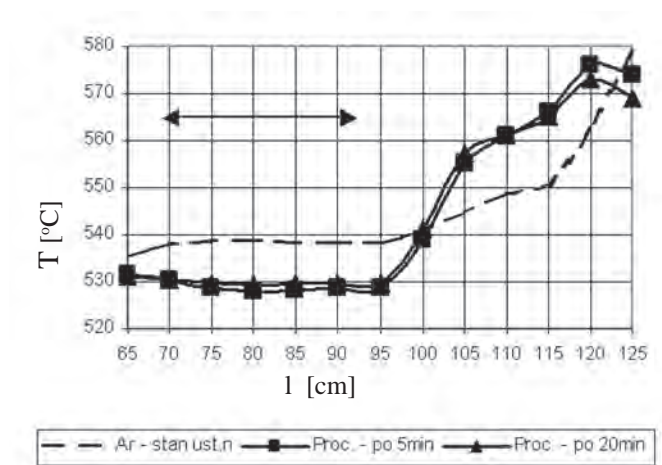
Rys. 9. Dynamiczne zmiany rozkładu temperatury w strefie fosforu w procesie syntezy przy ciśnieniu $p = 0.6$ MPa.

Fig. 9. Dynamic change of temperature distribution in phosphorus zone under P-partial pressure $p = 0.6$ MPa.



Rys. 10. Dynamiczne zmiany rozkładu temperatury w strefie fosforu w procesie syntezy przy ciśnieniu $p = 1.25$ MPa.

Fig. 10. Dynamic change of temperature distribution in phosphorus zone under P-partial pressure $p = 1.25$ MPa.

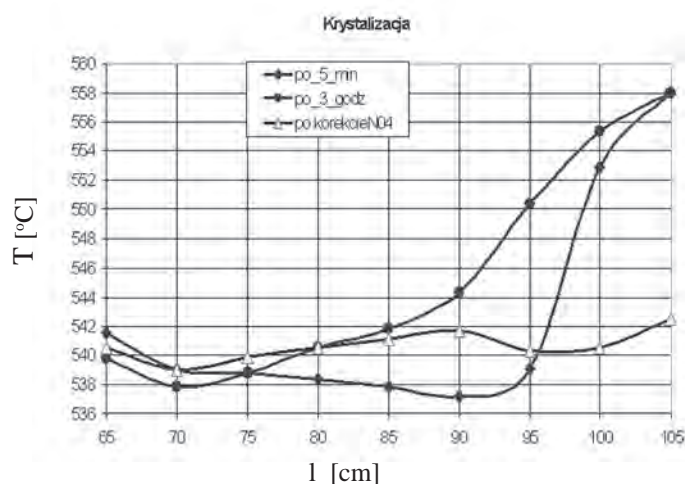


Rys. 11. Dynamiczne zmiany rozkładu temperatury w strefie fosforu w procesie syntezy przy ciśnieniu $p = 1.6$ MPa.

Fig. 11. Dynamic change of temperature distribution in phosphorus zone under P-partial pressure $p = 1.6$ MPa.

Analizując wykresy na Rys. 7-11, dotyczące ustalania się temperatury w strefie fosforu podczas nagrzewania urządzenia można przyjąć następujące wnioski:

1. poziomy temperatury występujące po osiągnięciu przez piec temperatury zadanej, odpowiadającej założonemu poziomowi ciśnienia w reaktorze wypełnionym samym fosforem oraz wypełnionym fosforem i indem, różnią się. W przypadku samego fosforu początkowa wartość temperatury jest wyższa niż wartość temperatury dla ampuley wypełnionej argonem. Natomiast przy jednoczesnej obecności w ampule fosforu i indu początkowa wartość temperatury w strefie fosforu jest niższa niż dla argonu. Zjawisko to można wytłumaczyć pochłanianiem ciepła przez sublimujący fosfor. Szybkość sublimacji zależy od szybkości reakcji fosforu z indem w odniesieniu do zadanej temperatury. Szybkość wchłaniania fosforu jaki może pochłonąć ind zależy od masy indu oraz jego temperatury w założonym etapie i współczynnika dyfuzji, który zależy od aktualnego składu. Dlatego też przy ciśnieniu 0.6MPa (początek syntezy) gdy nasycenie indu fosforem jest niewielkie, szybkość sublimacji fosforu jest duża. W miarę nasycania się indu, szybkość pochłaniania fosforu maleje, jednocześnie obniża się prędkość sublimacji, a temperatura stabilizuje się.
2. szerokość strefy obniżonej temperatury, uzyskana przez dobranie temperatury środkowej sekcji grzejnej (przy wypełnieniu ampuley fosforem i przy wypełnieniu ampuley fosforem i indem) zmienia się. Jednak w czasie rozgrzewu strefy fosforu w obecności indu, zmiany są mniejsze. Po nasyceniu indu fosforem (w czasie krystalizacji InP) strefa obniżonej temperatury ulega skróceniu i rozkład temperatury jest podobny do rozkładu z samym fosforem (Rys. 12.). Rozkład taki można skorygować tak, aby zachować dłuższą strefę o obniżonej temperaturze.



Rys. 12. Zmiany w rozkładzie temperatury strefy fosforu bez zmiany nastaw i po korekcie nastawy regulatora N04.

Fig. 12. Changes in temperature distribution in phosphorus zone without and after correction on N04 regulator.

We wszystkich procesach stosowano podobne gabarytowo ampule reaktorów kwarcowych, tak samo pozycjonowano w autoklawie oraz zadbano o możliwie podobne wypełnienie ich „wnętrza”. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że przy wypełnieniu ampule argonem można dokonać wstępnego doboru nastaw temperaturowych sekcji grzejnych dla poszczególnych etapów procesu syntezy InP. Natomiast nastawy temperatury i ciśnienia Ar określone z pomiarów w reaktorze kwarcowym z fosforem wymagały tylko niewielkich korekt w zastosowaniu do właściwego procesu syntezy.

5. POWTARZALNOŚĆ ROZKŁADÓW TEMPERATURY W STREFIE NISKOTEMPERATUROWEJ

Powtarzalność warunków termicznych w strefie niskotemperaturowej (fosforowej) autoklawu ma zasadnicze znaczenie dla bezpiecznego i powtarzalnego przebiegu procesu syntezy InP.

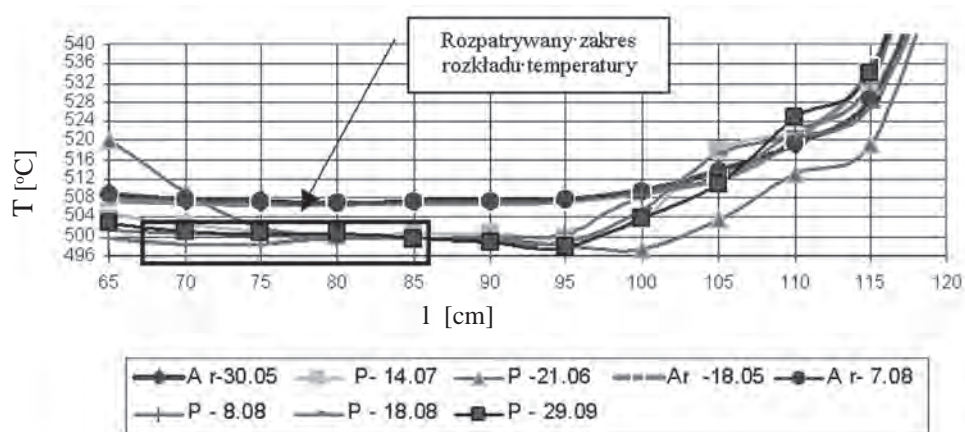
Strefę tę zgodnie z Rys.5, można podzielić na trzy obszary:

- obszar środkowy (centralna część grzejnika), którego temperaturę określa sekcja N03 między 75÷95 cm;
- obszar „końca reaktora”, na którego temperaturę w decydujący sposób wpływają sekcje N01 i N02 między 65÷75 cm. Jest to obszar o dużej niestabilności temperatury w autoklawie;
- obszar przegrody antykonwekcyjnej, którego temperaturę kształtują sekcje N04 i P01, między 95÷110 cm.

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów trzech rozkładów temperatury dla pięciu procesów testowych syntezy InP, dla ciśnienia 1.0 MPa (Rys. 13), 1.6 MPa (Rys. 14) i 2.2 MPa (Rys. 15). Pomiary z ampulą wypełnioną argonem są oznaczone *Ar*, zaś w przypadku wypełnienia ampule parami fosforu – *P*.

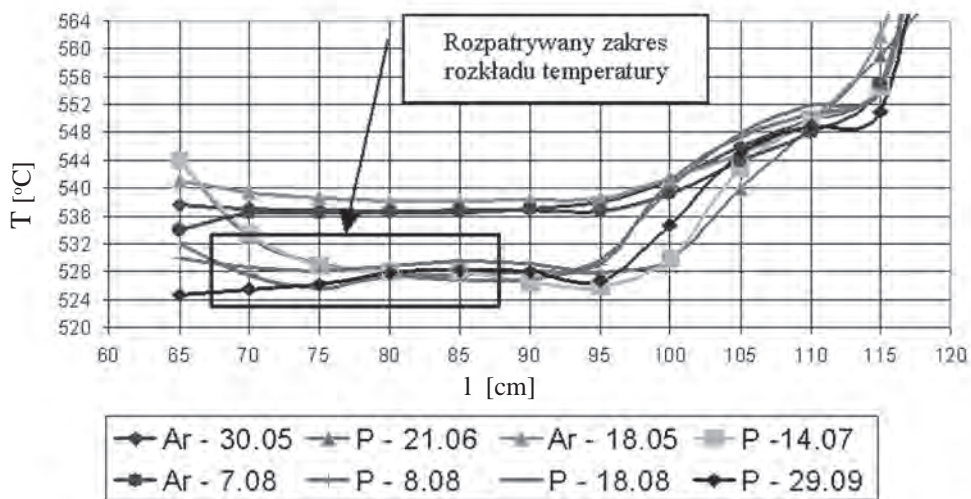
Rozgrzew w procesach testowych syntezy fosforu indu odbywał się wg nastaw temperaturowych uzyskanych w procesach pomiarowych przy dokonywaniu w nich niezbędnych korekt. Jak pokazano wcześniej na Rys. 8 i 12 temperatura w obszarze środkowym jest temperaturą najniższą. Rys.13–15 pokazują, że w strefie niskotemperaturowej autoklawu otrzymano taki rozkład temperatury.

W obu obszarach bocznych, a szczególnie w obszarze przegrody antykonwekcyjnej otrzymana wyższa temperatura nie powinna mieć wpływu na ciśnienie par fosforu (p_p) w reaktorze. Skróceniu uległa jedynie strefa najniższej temperatury (Rys. 15, P-18.08). W dwóch procesach (Rys. 14, P-14.07) i (Rys. 13, P-21.06) otrzymano przegrzanie obszaru „końca reaktora”, które również przypuszczalnie nie spowodowało zmiany ciśnienia p_p w reaktorze. Po analizie rozkładów temperatury Rys.13-15 można wyciągnąć następujące wnioski:



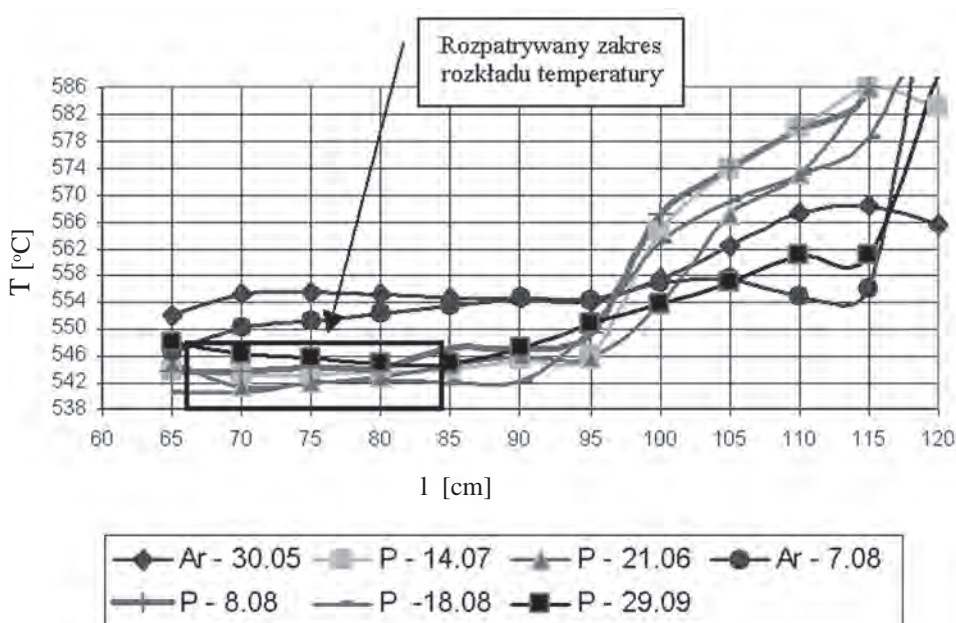
Rys. 13. Rozkład temperatury w strefie niskotemperaturowej autoklawu dla ciśnienia par fosforu $p_p = 1.0$ MPa.

Fig. 13. Temperature distribution in low-temperature zone of furnace for phosphorus pressure $p_p = 1.0$ MPa.



Rys. 14. Rozkład temperatury w strefie niskotemperaturowej autoklawu dla ciśnienia par fosforu $p_p = 1.6$ MPa

Fig. 14. Temperature distribution in low-temperature zone of furnace for phosphorus pressure $p_p = 1.6$ MPa.



Rys. 15. Rozkład temperatury w strefie niskotemperaturowej autoklawu dla ciśnienia par fosforu $p_p = 2.1$ MPa.

Fig. 15. Temperature distribution in low-temperature zone of furnace for phosphorus pressure $p_p = 2.1$ MPa.

- temperatura w obszarze środkowym w strefie niskotemperaturowej dla wszystkich procesów testowych syntezy InP nie odbiegała od średniej więcej niż 2°C . Zmiana temperatury o 2°C powoduje zmianę ciśnienia par fosforu o ~ 0.1 MPa w zakresie temperatur od $530\div 550^{\circ}\text{C}$ lub o ~ 0.05 MPa w zakresie temperatur $500\div 530^{\circ}\text{C}$.
- nastawy sekcji N03 w tych procesach różniły się między sobą o $1\div 2^{\circ}\text{C}$, a zatem w obszarze środkowym tej strefy powtarzalność była na założonym poziomie.
- rozkład temperatury w obszarze przegrody antykonwekcyjnej uzależniony jest od nastaw sekcji N04 i P01 oraz ich wzajemnej relacji w danym procesie. Bardziej przydatny („lepszy”) jest rozkład P – 14.07 od rozkładu P - 29.09 (Rys. 15). Należy również uwzględnić stan izolacji samej przegrody antykonwekcyjnej, ponieważ w obszarze tym temperatura ulega zmianie nawet bez zmiany nastaw (gdy N04 i P01 = const.). W sumie można wysnuć wniosek, że w obszarze tym występuje powtarzalność rozkładu temperatury, jednak przy zachowaniu kontroli nad zadanymi wartościami temperatury.

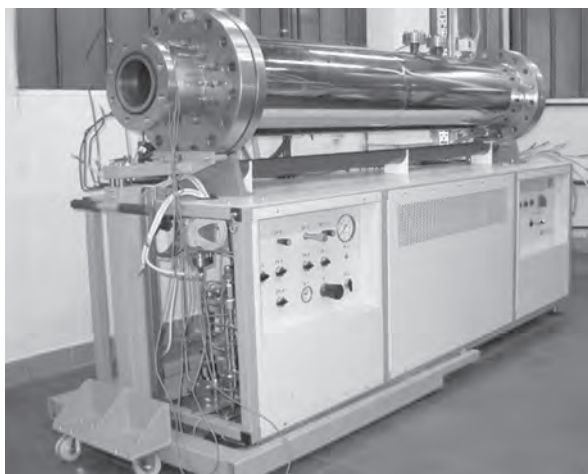
- najmniej powtarzalne warunki zaobserwowano w obszarze „końca reaktora”. Aby uzyskać „bezpieczny” rozkład w tym obszarze konieczne były zmiany (podwyższenie) nastaw sekcji N01 i N02.

Błąd pomiarowy czujnika termoparowego Ni-NiCrSi w zakresie temperatur 300÷600°C, w I klasie pomiarowej, wynosi 0,4% (max. 2,4°C). Po wycechowaniu czujnika bezwzględny błąd pomiarowy wynosił +1,6°C, tzn. $\Delta T_b = +1,6^\circ\text{C}$. Błąd przy pomiarach w strefie fosforowej wynosił $\Delta T_{ZR} = (-1^\circ\text{C})$. Sumaryczny błąd oznaczenia temperatury wynosił $\Delta T_b + \Delta T_{ZR} = +0,6^\circ\text{C}$. Mieści się on w zakresie dopuszczalnej tolerancji dla temperatury sekcji centralnej (N03).

Błąd pomiarowy czujnika ciśnienia gazu osłonowego w autoklawie dla zakresu ciśnień 0,5÷3 MPa (od ~ 5÷30 atm.), wynosił $\pm 0,2\%$ (max. $\pm 0,06$ atm.). Ponieważ wartości ciśnień były sterowane (zadawane programowo) przez komputer, błąd odczytu ciśnienia, mieścił się w zakresie strefy nieczułości regulatora (zadajnika) w przedziale (-0.01 ÷ +0.02) MPa.

6. PODSUMOWANIE

Opisane powyżej doświadczenia zostały wykonane na urządzeniu USP-01 skonstruowanym i zmontowanym w Przemysłowym Instytucie Elektrotechniki we współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Z-6. W procesach tych zastosowano system wieloetapowego, komputerowo wspomaganego sterowania i monitorowania procedurami syntezy fosforu indu. Dotyczy to zarówno przebiegów temperatury wszystkich stref grzejnych jak również nastaw ciśnienia we wszystkich etapach procesów pomiarowych oraz syntezy InP. Urządzenie USP-01 pokazane jest na Fot. 1, natomiast reaktor kwarcowy po procesie syntezy InP i polikrystalicznych wlewk o masie ~ 5000 g przedstawia Fot. 2.



Fot. 1. Urządzenie ciśnieniowe USP-01 (autoklaw) do syntezy InP metodą poziomego gradientu wędrującego - HGF

Fot. 1. View of high-pressure furnace for InP synthesis by HGF method.



Fot. 2. Widok reaktora kwarcowego i polikrystalicznego wlewka InP o masie ~ 5000 g po procesie syntezy (linijka o długości 30cm).

Fot. 2. View of the quartz ampoule, and polycrystalline ingot ~ 5000 g after InP synthesis (ruler - 30 cm).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i procesów testowych oraz wcześniejszych badań na urządzeniu modelowym potwierdzono szereg wstępnych założeń konstrukcyjnych dotyczących budowy wydajnego syntezer (autoklawu) i jego układów zasilania. Wdrożono system wieloetapowego, komputerowo wspomaganego sterowania i monitorowania procesem syntezy InP w zakresie przebiegów temperatury wszystkich stref grzejnych istniejących w piecu. Monitorowaniu podlegało także sterowanie przebiegiem zmian ciśnienia gazu osłonowego (Ar) w komorze autoklawu podczas nagrzewania i krzepnięcia wsadu. System pozwala także na analizę uzyskiwanych rezultatów oraz na optymalizację technologii syntezy InP.

Z przedstawionych doświadczeń wynikają następujące wnioski :

1. Strefa najniższych temperatur strefy fosforowej jest sterowana głównie temperaturą środkowej sekcji grzejnej, strefy fosforu - oznaczonej N03(4) (Rys. 5).
2. Aby uzyskać powtarzalność rozkładu temperatury w strefie fosforu należy spełnić dodatkowe warunki:
 - a. stosowanie powtarzalnej ampuly reaktora, oraz powtarzalnej ilości izolacji cieplnej, w strefach grzejnych,
 - b. stosowanie powtarzalnego ustawienia przegrody antykonwekcyjnej reaktora względem sekcji grzejnych,
 - c. stosowanie powtarzalnej masy fosforu i indu w reaktorze, oraz określonego rozłożenia w nim tych składników,
 - d. ograniczenie konwekcji cieplnej w autoklawie w celu ustabilizowania temperatury końca reaktora kwarcowego.

Spełnienie powyższych wymogów połączone z pomiarami temperatur sekcji grzejnych pozwoliłoby również na wystarczająco dokładną ocenę ciśnienia par fosforu podczas procesu. Wymagałoby to jednak zastosowania systemu monitorowania

i autodiagnostyki, opisanego w pracach [8-9], który zapewnia dobrą kontrolę nad powtarzalnością przebiegu procesu syntezy InP.

7. PODZIĘKOWANIE

Autorzy wyrażają podziękowania dr Andrzejowi Hrubanowi za jego udział w dyskusjach w czasie wykonywania procesów testowych, oraz za krytyczne uwagi przy pisaniu artykułu.

LITERATURA

- [1] Matsumoto C.: Startup hits 80 Gbit/s with indium phosphide chips. EE Times (EDTN), 24 January 2002
- [2] Arita M., Watanabe M.: Equilibrium constant of gaseous reaction $2P_2=P_4$ and vapor pressure of liquid phosphorus. *Trans. of the Japan Institute of Metals*, 26, 3, 1985, 175-182
- [3] Bachman K.J., Buehler E.: Phase equilibria and vapor pressures of pure phosphorus and of the indium/phosphorus system and their implications regarding crystal growth of InP. *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, 835
- [4] Van den Boomgaard J., Schol K.: The P-T- χ phase diagrams of the systems In-As, Ga-As, and InP. *Philips Res. Rep.*, 12, 1957, 127-140
- [5] Panish M.B., Arthur V.: Phase equilibria and vapor pressures of the system In+P. *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 1970 299-318
- [6] Materiały wewnętrzne Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych
- [7] Koji Tada, Masami Tatsumi, Mikio Morioka, Takashi Araki, Tomohiro Kawase: InP substrates: Production and quality control. *Indium phosphide: Crystal Growth and Characterization*, 31, 1990, 175-241
- [8] Orzyłowski M., Rudolf Z., Witowski A., Machalica P.: Systemy monitorowania i eliminowania zagrożeń bezpieczeństwa w procesach wytwarzania związków półprzewodnikowych. *Elektronika*, 4, 2004, 15-18
- [9] Orzyłowski M., Łobodziński W., Rudolf Z., Kałużniacki T., Nowicki G., Sawicki J., Zych M.: Diagnostyka stanu procesu syntezy związku półprzewodnikowego na podstawie pomiarów pośrednich. *Pomiary Automatyka Robotyka*, 7/8, 2004, 74-77
- [10] Materna A., Hruban A.: Synthesis of InP by HGF method. Konferencja ICCS & MCGS, Zakopane-Kościelisko, 16-25.05.2004 r., A-35
- [11] Yoshida S., Suzuki J., Nakayama M.: High quality SI-InP bulk crystal growth by horizontal gradient freeze method under controlled phosphorus vapor pressure. *J. Cryst. Growth*, 102, 1990, 696-700
- [12] Hofman W.: ITME – opinia przedstawiona podczas dyskusji w dniu 07.12.2006 r.

A. Materna, M. Orzyłowski, Z. Rudolf

Summary

PRESSURE ESTIMATION IN QUARTZ AMPOULE IN DURING InP SYNTHESIS BY HGF METHOD, ON THE BASE TEMPERATURE DISTRIBUTION MEASUREMENT

The aim of this work was the estimation of P pressure during InP synthesis process by HGF method in quartz reactor. It was done in high pressure multizone furnace. Design of furnace and P pressure control in quartz reactor by temperature profile control in furnace are described. Results of temperature measurements in phosphorus zone of reactor and their influence on evaporation dynamics are desired to obtain safety process of InP synthesis.