

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

Г. И. Липатов

**РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ
И ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК И СЛОЕВ
МЕТОДАМИ ФИЗИЧЕСКОГО
И ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Учебное пособие

Воронеж 2019

УДК 621.382:537.311.33

ББК 38.841.1я7

Л61

Рецензенты:

*кафедра физики полупроводников и микроэлектроники
Воронежского государственного университета
(зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е. Н. Бормонтов);
канд. физ.-мат. наук, доц. Т. Г. Меньшикова*

Липатов, Г. И.

Расчеты процессов очистки и получения пленок и слоев методами физического и химического осаждения: учебное пособие [Электронный ресурс]. — Электрон. текстовые и граф. данные (1,1 Мб) / Г. И. Липатов. — Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2019. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. — Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024×768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. — Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7731-0798-9

В учебном пособии приводятся теоретические сведения о физико-химических основах получения пленок и слоев методами физического и химического осаждения из парогазовой фазы, а также методах очистки исходных материалов, применяемых в производстве изделий микро- и нанoeлектроники, для расчетов процессов очистки и получения пленок и слоев с использованием рассмотренных методов.

Издание предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физико-химические основы нанотехнологии» и обучающихся по направлению подготовки 28.03.02 «Наноинженерия» (профиль «Инженерные нанотехнологии в приборостроении»).

Ил. 15. Табл. 10. Библиогр.: 3 назв.

*Издается по решению учебно-методического совета
Воронежского государственного технического университета*

УДК 621.382:537.311.33

ББК 38.841.1я7

ISBN 978-5-7731-0798-9

© Липатов Г. И., 2019

© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2019

ВВЕДЕНИЕ

Современная полупроводниковая техника основана на методах и технологиях микроэлектроники. Электроника как самостоятельное направление возникло в начале XX века и продолжало бурно развиваться в течение всего прошлого столетия. Важной вехой в её истории стало изобретение транзистора в 1947 г., в результате размеры используемых элементов составили около 75 мкм. В настоящее время техника миниатюризации развилась до элементов схем размером около 20 нм. Тенденция к уменьшению размеров сохраняется.

Существуют два подхода к созданию элементов конструкции планируемых изделий. Эти подходы принято условно называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Подход «сверху-вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами. Например, структура полупроводниковых устройств создается фотолитографической обработкой, позволяющей получать заранее спланированную конфигурацию схемы. Разрешающая способность (минимальный размер элементов изготавливаемой схемы) определяется при этом длиной волны излучения.

Идея технологии «снизу-вверх» заключается в том, что сборка создаваемой конструкции осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов и молекул), располагаемых в требуемом порядке; этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху-вниз», когда мы просто уменьшаем размеры деталей. Например, поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего туннельного микроскопа или других устройств этого типа. Метод позволяет наносить друг на друга не только отдельные атомы, но и слои атомов. Однако все методы, включающие манипуляции отдельными атомами, слишком медленные, громоздкие, особенно если нужно создать массивный материал или даже достаточное количество пленочного материала на подложке.

Проблема большинства технологий при сборке наноструктур заключается в том, что они очень напоминают ручную работу. В любом случае мы пытаемся реализовать наши желания на данных очень маленьких объектах и манипулировать ими и настраивать их так, как нам этого хочется. Ну не великолепно ли было бы, если бы

мы могли смешать реагенты и получить наноструктуры, просто позволив молекулам рассортировать самих себя!

Метод реализации именно такого сценария называют самосборкой. Принцип самосборки состоит в том, что молекулы всегда стремятся перейти на самый нижний из доступных для них уровней энергии. Если этого можно добиться, соединившись с другими молекулами, молекулы соединятся. Если поможет переориентация их физических положений, молекулы переориентируются. Для молекулы это означает, что она пытается минимизировать другие типы энергии. При этом чаще всего действуют силы, определяемые взаимодействием зарядов. Методы самосборки основываются на идее создания таких компонентов, которые подобно стрелке компаса, естественно организуют себя так, как требуется нам. Силы, задействованные в самосборке, обычно слабее связывающих сил, удерживающих молекулы вместе. Это слабые взаимодействия кулоновского типа, которые повсеместно проявляются в природе. Например, водородная связь, которая связывает водород одной молекулы жидкой воды с атомом кислорода другой и не дает молекулам стать водяным паром при комнатной температуре. Водородные связи также помогают удержать белки в определенной трехмерной структуре, что необходимо для выполнения их биологической функции.

Существуют и другие слабые взаимодействия, включая гидрофобные, позволяющие маслу (нефти) разливаться на поверхности воды. Мультиполярные взаимодействия возникают между структурами, каждая из которых не имеет полного заряда (так что это не похоже на электронное взаимодействие с другими электронами, которое является сильным кулоновским взаимодействием). Такие обычно слабые мультиполярные взаимодействия достаточно сильны для того, чтобы создавать очень сложные структуры.

При самосборке определенные атомы и молекулы вводят на поверхность или на ранее собранную наноструктуру, затем молекулы выравнивают себя в определенных положениях, иногда формируя слабые связи, а иногда — сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию.

Большим преимуществом самосборки является возможность подготовки больших структур без необходимости настраивать отдельные наноструктуры (что приходится делать при построении нанообъектов с помощью атомного и сканирующего микроскопов и перьевой литографии).

Самосборка не ограничивается сферой электроники. Самособирающиеся структуры можно использовать для таких прикладных отраслей, как защита поверхности от коррозии или придание поверхности таких свойств, как скользкость, липкость, влажность и сухость.

Самосборка — это самая важная из всех технологий нанопроизводства из-за её универсальности, способности производить структуры на различных масштабах длины и низкой стоимости.

При получении тонких пленок вещества, в том числе нанопленок, используют методы осаждения из паровой (газовой) фазы, которые можно разделить на две группы: 1) методы физического осаждения (конденсации) и 2) методы химического осаждения.

При физическом осаждении состав пара и образующегося при осаждении твердого вещества одинаков. При химическом осаждении в парогазовой фазе происходят химические реакции с образованием твердого продукта, химический состав который отличен от состава пара.

Для перевода вещества в пар используют различные способы нагревания: термическое, электронно-лучевое, плазменное.

1. ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ВАКУУМ-ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Конденсацию из парогазовой фазы широко используют в процессах очистки (дистилляция и ректификация) и для получения полупроводниковых (молекулярно-лучевая и эпитаксия) и диэлектрических слоев (парофазное осаждение) и металлических пленок (вакуум-термическое напыление).

Процессу конденсации предшествуют две последовательно протекающие стадии: испарение или сублимация конденсированной (жидкой или твердой) фазы с поверхности испарителя и массоперенос в паровой фазе от испарителя к подложке (поверхности конденсации). По существу процесс конденсации является третьей стадией при получении пленок; эта стадия при низкой температуре подложки (обычно температура подложки существенно ниже температуры испарителя) не лимитирует общую скорость процесса. Лимитирующими являются либо стадия испарения (сублимация) с поверхности испарителя, либо массоперенос в паровой фазе.

На схеме на рис. 1.1, поверхность испарения имеет температуру $T_{и}$, поверхность конденсации — температуру $T_{к}$ ($T_{и} > T_{к}$). Концен-

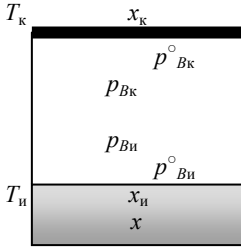


Рис. 1.1

трацию компонента B в конденсированных фазах будем выражать в молярных долях x , а в паровой фазе — через парциальное давление p_B в объеме паровой фазы и через равновесное парциальное давление $p_{Вн}^0$ и $p_{Вк}^0$ у поверхности испарения и конденсации соответственно. Плотность потока и коэффициент обозначим через j и γ .

Скорость процесса и состав конденсирующейся фазы в стационарном режиме определяют из равенства потоков компонента в любой последовательно протекающей стадии. Причем процесс может быть стационарным только при подпитке испаряющейся фазы расплавом исходного состава или при разделении всего процесса на очень короткие интервалы, в течение которых концентрации компонентов в каждой фазе можно считать неизменными (*квазистационарное приближение*).

Для удобства рассмотрения будем представлять *плотности потоков в каждой стадии в виде произведения коэффициента массопередачи на движущую силу процесса.*

Для *конвективной диффузии в жидкой фазе* плотность потока $j = \beta^{\text{ж}}(x - x_n)$, где $\beta^{\text{ж}}$ — коэффициент массопередачи в жидкой фазе, моль/(см²·с); x , x_n — молярные доли компонента B в объеме и на поверхности расплава; $x - x_n$ — движущая сила диффузии в жидкой фазе. Умножая правую и левую части этого уравнения на давление насыщенного пара чистого компонента B при температуре испарения $p_{(B)н}^0$ и коэффициент активности γ_n и учитывая, что $p_{Вн}^0 = p_{(B)н}^0 x_n \gamma_n$, получаем:

$$j p_{(B)н}^0 \gamma_n / \beta^{\text{ж}} = p_{Вн}^0 \frac{x}{x_n} - p_{Вн}^0. \quad (1.1)$$

Для *процесса испарения* отношение скорости испарения (плотности потока) компонента B к *кинетическому коэффициенту испарения* k_n равно

$$j / k_n = p_{Вн}^0 - p_{Вн}, \quad (1.2)$$

где $p_{Вн}^0$ и $p_{Вн}$ — соответственно равновесное парциальное давление компонента B при температуре испарения и парциальное давление

компонента B в области, близко прилегающей к поверхности испарения; $p_{Ви}^{\circ} - p_{Ви}$ — движущая сила испарения.

Для *процесса диффузии* компонента B в паровой фазе можно записать

$$j / \beta^{\text{п}} = p_{Ви} - p_{Вк}, \quad (1.3)$$

где $\beta^{\text{п}}$ — коэффициент массопередачи в паровой фазе; $p_{Вк}$ — парциальное давление пара компонента B в области, близко прилегающей к поверхности конденсации.

Для *процесса конденсации* отношение скорости конденсации (плотности потока) к кинетическому коэффициенту процесса конденсации k_{κ} равно разности между давлением $p_{Вк}$ и равновесным парциальным давлением компонента B при температуре конденсации $p_{Ви}^{\circ}$:

$$j / k_{\kappa} = p_{Вк} - p_{Ви}^{\circ}. \quad (1.4)$$

Суммируя левые и правые части уравнений (1.1)—(1.4), получаем следующее уравнение для плотности потока конденсирующегося компонента:

$$j = \frac{p_{Ви}^{\circ} \frac{x}{x_{и}} - p_{Вк}^{\circ}}{1 / \beta_{\text{п}}^{\text{ж}} + 1 / k_{и} + 1 / \beta^{\text{п}} + 1 / k_{\kappa}} = \frac{\Delta p}{R}, \quad (1.5)$$

где величина $\beta_{\text{п}}^{\text{ж}} = \beta^{\text{ж}} / p_{(В)и}^{\circ} \gamma_{и}$ — приведенный коэффициент массопередачи в жидкой фазе, моль/(см²·с·Па). Числитель представляет собой движущую силу процесса, а знаменатель $R = R^{\text{ж}} + R_{и} + R^{\text{п}} + R_{\kappa}$ — сумму сопротивлений отдельных стадий процесса конденсации (*закон аддитивности сопротивлений*). Величина R обратно пропорциональна *коэффициенту массопередачи* $\beta = 1 / \beta_{\text{п}}^{\text{ж}} + 1 / k_{и} + 1 / \beta^{\text{п}} + 1 / k_{\kappa}$.

Приведенный коэффициент массопередачи в жидкой фазе можно выразить в приближении диффузионного пограничного слоя, если оно применимо, через его толщину δ и коэффициент диффузии D или высоту жидкой фазы h и эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эф}}$:

$$\beta_{\text{п}}^{\text{ж}} = DC_{\text{об}} / \delta p_{(В)и}^{\circ} \gamma_{и} \quad \text{или} \quad \beta_{\text{п}}^{\text{ж}} = D_{\text{эф}} C_{\text{об}} / h p_{(В)и}^{\circ} \gamma_{и}. \quad (1.6)$$

где $C_{06} = \sum C_i x_i$ — общее число молей в единице объема.

В зависимости от конкретных условий проведения процесса сопротивление одной из стадий может быть значительно больше сопротивлений других. Тогда скорость этой стадии лимитирует скорость всего процесса.

Уменьшая сопротивление диффузии в жидкой фазе (перемешивание, приводящее к значительному увеличению $D_{эф}$ за счет конвективной составляющей; индукционный нагрев, при котором перемешивание происходит за счет взаимодействия переменного магнитного поля индуктора с наводимыми в расплаве вихревыми токами; использование пленочных испарителей для снижения высоты слоя жидкости), т. е. делая величину β'' очень большой, можно достичь того, что составы расплава на поверхности и в объеме будут примерно одинаковыми ($x_i \sim x$). При этом $R = R_{и} + R'' + R_{к}$ и движущая сила процесса $\Delta p = p^{\circ}_{Ви} - p^{\circ}_{Вк}$.

При испарении чистого компонента сопротивление диффузии в жидкой фазе не возникает.

Кинетика процесса конденсации в молекулярном режиме.

Рассмотрим процесс конденсации, когда после устранения сопротивления диффузии в жидкой фазе создается еще условие, при котором сопротивление диффузии в паровой фазе R'' очень мало или практически отсутствует, т.е. величина β'' очень велика. В этом случае молекулы пара компонента B должны практически беспрепятственно преодолевать расстояние от поверхности испарения до поверхности конденсации.

Коэффициент конденсации $k_{к}$, входящий, как и β'' , в уравнение сопротивления процесса, в широко используемых процессах вакуум-термического напыления и молекулярно-лучевой эпитаксии также очень велик. Так как в этих процессах $T_{к} < T_{и}$, равновесное парциальное давление компонента B при температуре конденсации значительно меньше, чем при температуре испарения, так как $p^{\circ}_{В}$ при увеличении T возрастает практически по экспоненте. В указанных условиях единственным сопротивлением остается сопротивление испарения, а движущая сила процесса выражается величиной $p^{\circ}_{Ви}$, и уравнение (1.5) принимает вид

$$j = j_{и} = k_{и} p_{Ви}^{\circ} \quad \text{или} \quad j = j_{и} = k_{и} p_{(B)и}^{\circ}, \quad (1.7)$$

если испаряется чистый компонент B .

Уравнение (1.7) описывает процесс, скорость которого лимитируется скоростью испарения компонента B .

Рассмотрим условие, при котором доставка испаряемого компонента от поверхности испарения к поверхности конденсации происходит практически беспрепятственно. Для простоты будем рассматривать испарение чистого компонента B . Испаряющиеся атомы (молекулы) распространяются с поверхности источника в пределах телесного угла 2π стерадиан и движутся первоначально прямолинейно с энергией, соответствующей температуре $T_{\text{и}}$. На некотором расстоянии от поверхности источника начинают происходить их столкновения с молекулами воздуха (компонент A), оставшегося после откачки вакуумными насосами в технологической камере вакуумной установки. Этот оставшийся воздух обычно называют остаточным, а его давление — давлением остаточных газов. Такие столкновения нарушают прямолинейное движение пара компонента B и приводят к их соударениям между собой. При большом числе столкновений и соударений перенос компонента B в направлении подложки возможен уже только диффузионным путем за счет разности давлений $p_{\text{вн}}$ при температуре источника и $p_{\text{вк}}$ при температуре $T_{\text{к}}$ у поверхности подложки.

Вероятность ζ пролета молекул пара компонента B без столкновений с молекулами компонента A на расстоянии L по нормали от поверхности испарения до поверхности подложки определяется уравнением

$$\zeta = \exp(-L/l_{BA}), \quad (1.8)$$

где l_{BA} — средняя длина свободного пробега молекул пара компонента B без столкновения с молекулами компонента A .

Если величина $\zeta \geq 0,95$, то такой режим принято считать *молекулярным*; в этом режиме скорость процесса лимитируется скоростью испарения, определяемой по уравнению (1.7), а молекулы пара компонента B преодолевают прямолинейно расстояние L со среднеарифметической скоростью теплового движения, м/с:

$$\bar{v} = 145,5 \sqrt{T/M_B}. \quad (1.9)$$

Значению $\zeta \geq 0,95$ отвечает соотношение $L/l_{BA} \leq 0,05$. Используя критерий Кнудсена $\text{Kn} = l_{BA}/L$, можно утверждать, что *молекулярный режим* наблюдается при $\text{Kn} \geq 20$.

Если $\zeta \leq 0,05$ ($Kn \leq 0,3$), имеет место *диффузионный режим*. При $0,3 < Kn < 20$ *наблюдается режим, когда скорость процесса лимитируется скоростью испарения компонента В при диффузионной доставке молекул его пара к поверхности подложки*.

Таким образом, в молекулярном режиме скорость процесса лимитируется скоростью испарения компонента при прямолинейной доставке молекул (атомов) пара компонента В к поверхности конденсации со скоростью теплового движения.

Рассмотрим более подробно молекулярный режим и методику расчета скорости роста пленки в этом режиме.

Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет рассчитать максимальное давление газов $p_{\text{ост}}^{\text{макс}}$, при и ниже которого наблюдается этот режим. Среднюю длину свободного пробега молекул пара компонента В, см, при возможности их столкновений только с молекулами компонента А рассчитывают по уравнению

$$l_{BA} = 10^{20} \frac{kT_A}{\pi \sigma_{AB}^2 p_A \sqrt{1 + T_A M_B / (T_B M_A)}}, \quad (1.10)$$

где k — постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; p_A — парциальное давление остаточных газов (компонента А), Па; T_A, T_B — температуры, определяющие энергию атомов (молекул) пара, К; M_A, M_B — атомная (молекулярная) масса компонентов А и В в паровой фазе; σ_{AB} — характеристическое расстояние, нм, определяемое как полусумма диаметров сфер атомов (молекул) компонентов А и В.

Величина T_A может быть принята равной температуре стенок технологической камеры (часто 298 К), а $T_B = T_{\text{и}}$. Значения молекулярной массы воздуха и диаметра сфер его молекул равны: $M_A = 29$ г/моль, $\sigma_A = 0,37$ нм. В молекулярном режиме максимальное отношение $L/l_{BA} = 0,05$. В результате подстановки в (1.10) приведенных величин получаем следующее уравнение для расчета максимального давления остаточных газов (воздуха) при молекулярном режиме:

$$p_{\text{ост}}^{\text{макс}} = \frac{0,0262}{L(0,37 + \sigma_B)^2 \sqrt{1 + 10,28 M_B / T_B}}, \quad (1.11)$$

где L берется в сантиметрах.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов плотность потока атомов (молекул) на поверхность, ат/(м²·с), равна:

$$v_{\Pi} = 1/4 N\bar{v} = \frac{1}{4} \frac{PN_A}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^{\Pi}}} = \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi RT M^{\Pi}}}, \quad (1.12)$$

где N — концентрация молекул газа, м^{-3} ; P — давление, Па; R — универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; M^{Π} — молекулярная масса пара, $\text{г}/\text{моль}$.

Допустим, что существует равновесие между паровой и конденсированной фазами. При этом плотности потоков компонента B к поверхности и от нее одинаковы. Заменяв в (1.12) давление P на давление насыщенного пара компонента $p_{(B)\text{и}}^{\circ}$ и разделив правую и левую части на число Авогадро N_A , получим уравнение плотности потока испаряющегося компонента, $\text{моль}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$, — *уравнение Ленгмюра*:

$$j_{\text{и}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-3} \alpha_{\text{и}} p_{(B)\text{и}}^{\circ}}{\sqrt{2\pi RT_{\text{и}} M_B}}, \quad (1.13)$$

где для учета отличия реальной скорости испарения от рассчитанной введен коэффициент испарения $\alpha_{\text{и}}$.

Из (1.13) следует, что *в молекулярном режиме скорость процесса испарения не зависит от давления остаточных газов $p_{\text{ост}}$* .

Если испаряется двухкомпонентный раствор, то в (1.13) вместо давления насыщенного пара следует использовать равновесное парциальное давление $p_{B\text{и}}^{\circ} = p_{(B)\text{и}}^{\circ} x_{\text{и}} \gamma_{\text{и}}$.

Давление насыщенного пара компонента B , Па, рассчитывают по уравнению:

$$\lg p_{(B)}^{\circ} = a - bT^{-1} + cT + d \lg T. \quad (1.14)$$

Значения коэффициентов уравнения (1.14) для некоторых веществ приведены в табл. 1.1.

Распределение плотности потока испаряемого компонента на поверхности конденсации. Пусть в процессе молекулярной конденсации элемент $dF_{\text{к}}$ поверхности конденсации расположен произвольно по отношению к поверхности испарения $F_{\text{и}}$ (рис. 1.2). Обычно поверхность испарения существенно меньше поверхности конденсации. Расстояние между центрами поверхности испарения и элемента поверхности конденсации обозначим через l . Углы между

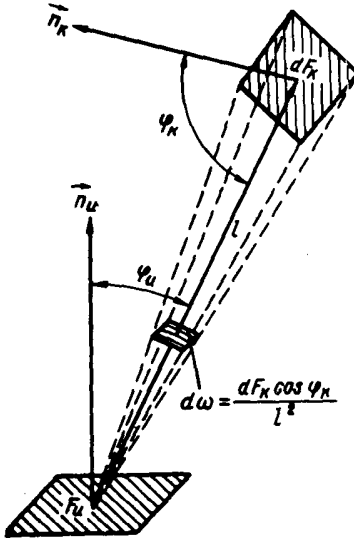


Рис. 1.2

нормалью \mathbf{n}_i и \mathbf{n}_k к поверхности испарения и элементу поверхности конденсации и линией, соединяющей их центры, равны φ_i и φ_k . Если j_i — плотность потока испаряемого компонента, то при одинаковой её величине для любой точки поверхности испарения поток испаряемого компонента будет $J=j_i F_i$. По аналогии с законом оптики — законом косинусов — поток компонента в направлении под углом φ_i к нормали \mathbf{n}_i связан с потоком J_n в направлении нормали соотношением: $J_\varphi=J_n \cos \varphi_i$. Если представить величину J в виде векторов, то геометрическим местом длин этих векторов будет сфера диаметром J_n при расположении источника малого диаметра в нижней её точке.

Выделим на полусфере радиусом r , в центре основания которой находится малый источник площадью F_i , кольцевой элемент, параллельный основанию полусферы, радиусом $r \sin \varphi_i$ и высотой $r d\varphi_i$. Площадь этого элемента $dF_k=2\pi r^2 \sin \varphi_i d\varphi_i$. Так как в направлении этого элемента в пределах телесного угла $d\omega$ испаряется поток $dJ_i=J_\varphi d\omega=J_\varphi dF_k/r^2$, то

$$dJ_i = J_n \cos \varphi_i \cdot 2\pi \sin \varphi_i d\varphi_i = J_n \cdot 2\pi \sin \varphi_i d(\sin \varphi_i).$$

Интегрируя последнее выражение в пределах изменения φ_i от 0 до $\pi/2$, получаем, что полный поток испарения на полусферу связан с потоком испарения в направлении нормали к поверхности испарения соотношением $J_i=J_n \pi$. Следовательно,

$$J_\varphi = \frac{J_n \cos \varphi_i}{\pi} = \frac{j_i F_i \cos \varphi_i}{\pi},$$

где j_i рассчитывают по уравнению (1.13).

Поток, направленный на произвольный элемент поверхности dF_k (см. рис. 1.2), определяется величиной $dJ_i=J_\varphi d\omega$. Учитывая, что элемент телесного угла $d\omega=\cos \varphi_k dF_k/l^2$, получаем: $dJ_i=j_i F_i \cos \varphi_i$.

$\cdot \cos \varphi_k dF_k / (\pi l^2)$. Тогда плотность потока компонента, падающего на поверхность конденсации, будет

$$j_k = \frac{dJ_{и}}{dF_k} = \frac{j_{и} F_{и}}{\pi l^2} \cos \varphi_{и} \cos \varphi_k. \quad (1.15)$$

При неизменных $\varphi_{и}$ и φ_k плотность потока, падающего на поверхность конденсации, уменьшается пропорционально квадрату расстояния.

Однако только часть падающего на поверхность конденсации потока, пропорциональная коэффициенту конденсации α_k , сконденсируется на ней. Кроме того, конденсирующийся компонент будет реиспаряться с поверхности конденсации. Скорость реиспарения также описывается уравнением (1.13) при замене $\alpha_{и}$ на коэффициент испарения $\alpha'_{и}$, величина которого зависит от температуры конденсации и состояния поверхности.

Поэтому общая плотность потока конденсирующегося компонента запишется в виде

$$j_k = \alpha_k \frac{j_{и} F_{и}}{\pi l^2} \cos \varphi_{и} \cos \varphi_k - \alpha'_{и} \frac{P_{(B)к}^0}{\sqrt{2\pi RT_k M_B}}, \quad (1.16)$$

Часто поток реиспарения очень мал и им пренебрегают, а $\alpha_{и}=1$.

На практике часто встречается случай, когда поверхности испарения и конденсации параллельны, осесимметричны и $F_{и} \ll F_k$ (рис. 1.3). При этом $\cos \varphi_{и} = \cos \varphi_k = L/l = L/(L^2 + b^2)^{1/2}$ и уравнение (1.16) принимает вид:

$$j_k = \frac{\alpha_k j_{и} F_{и}}{\pi L^2} \frac{1}{(1 + b^2 / L^2)^2}, \quad (1.17)$$

где b — расстояние от точки пересечения нормали к поверхности испарителя с поверхностью подложки (обычно — центра подложки) до рассматриваемой точки конденсации; L — расстояние по нормали.

Плотность потока компонента B , конденсирующегося в центре подложки ($b=0$), при этом равна:

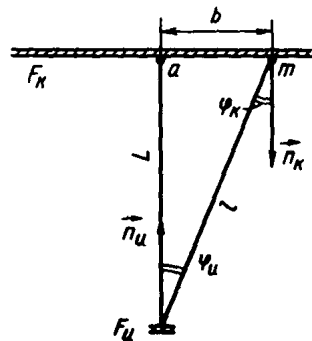


Рис. 1.3

$$j_{к.ц} = \frac{\alpha_k j_n F_n}{\pi L^2}. \quad (1.18)$$

По мере удаления от центра величина j_k и соответственно толщина получаемой пленки уменьшаются. Для получения пленки более равномерной по толщине надо увеличивать расстояние между испарителем и поверхностью конденсации, что при неизменной плотности испаряющегося потока приведет к уменьшению скорости напыления пленки. Скорость напыления можно увеличить, повышая температуру испарителя.

Также используют кольцевой испаритель радиусом r и шириной a . Такой испаритель располагают осесимметрично с подложкой. Плотность потока конденсирующегося компонента на расстоянии b от ее центра рассчитывают по уравнению

$$j_k = \frac{\alpha_k j_n F_n}{\pi L^2} \frac{1 + (b/L)^2 + (r/L)^2}{\sqrt[3/2]{[1 - (b/L)^2 + (r/L)^2]^2 + 4(b/L)^2}}; \quad F_n = 2\pi r a. \quad (1.19)$$

Расчеты по уравнению (1.19) при малом радиусе кольца ($r < 0,1L$) близки к результатам, получаемым по уравнению (1.17).

Для испарителя в виде диска радиусом r при $r \geq 0,1L$ плотность потока молекул пара на подложку в точке, отстоящей на расстоянии b от центра, рассчитывают по уравнению

$$j_k = 0,5\alpha_k j_n \left\{ 1 - \frac{1 + (b/L)^2 - (r/L)^2}{\sqrt{[1 - (b/L)^2 + (r/L)^2]^2 + 4(b/L)^2}} \right\}. \quad (1.20)$$

При $r < 0,1L$ расчеты по уравнениям (1.20) и (1.17) дают одинаковый результат.

Для получения равномерных по толщине пленок испаритель и подложку располагают на поверхности сферы радиуса R . При этом $\cos\varphi_n = \cos\varphi_k = (L/2)/R$ и, следовательно, $j_k = \alpha_k j_n F_n / (4\pi R^2) = \text{const}$.

Скорость роста пленки, мкм/мин, рассчитывают по уравнению

$$w_p = 6 \cdot 10^5 j_k \frac{M}{\rho_{тв}}, \quad (1.21)$$

где $\rho_{тв}$ — плотность конденсата, г/см³.

Толщина слоя, образующегося при постоянной скорости роста за время t ,

$$h = w_p t. \quad (1.22)$$

Загрязнение конденсата в молекулярном режиме остаточным газом. Присутствие остаточного газа в объеме вакуумной установки оказывает влияние на их чистоту конденсата. Молекулы остаточного газа, соударяясь с поверхностью конденсации, могут адсорбироваться на ней и тем самым загрязнять получаемые слои. Поэтому критерием для выбора максимального давления остаточного газа может быть и чистота получаемых слоев.

Плотность потока молекул остаточного газа на поверхность определяется по уравнению (1.12). Плотность потока адсорбируемых молекул $A(v_{ад})$ пропорциональна величине v . При скорости роста пленки w_p , мкм/мин, плотность потока молекул пара, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, конденсирующегося вещества B

$$v_k \approx 1,67 \cdot 10^{-6} w_p \rho^{TB} N^A / M_B.$$

Беря отношение потоков адсорбированных и конденсированных молекул, получаем относительное загрязнение слоя:

$$\beta \approx 0,167 \frac{P_{ост}}{w_p \rho^{TB}} \frac{M_B}{\sqrt{2\pi R T M_A}}. \quad (1.23)$$

Таким образом, уменьшение давления остаточного газа, равно как и увеличение скорости роста пленки, приводят к уменьшению загрязнения конденсата.

Закономерности получения двухкомпонентных пленок. При испарении расплавов, содержащих два и более компонентов, возникают значительные трудности получения однородных по составу пленок в молекулярном режиме из-за разных скоростей испарения компонентов и, как следствие, их разделения. Отношение плотностей потоков компонентов B и A , равное отношению молярных долей y_B^o/y_A^o компонентов в паровой фазе, нетрудно получить из (1.13), заменив давление насыщенного пара $y_{(i)}^o$ каждого компонента на равновесное парциальное давление $y_{(i)}^o = y_{(i)}^o x_i \gamma_i^{ж}$:

$$\frac{j_B}{j_A} = \frac{y_B^o}{y_A^o} = \frac{y_{(B)и}^o x_B \gamma_B^{ж}}{y_{(A)и}^o x_A \gamma_A^{ж}} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}, \quad (1.24)$$

где x_i и $\gamma_i^{ж}$ — молярная доля и коэффициент активности компонента i в жидкой фазе.

Из (1.24) получаем уравнение для коэффициента разделения в молекулярном режиме:

$$\alpha_{\text{мол}} = \frac{y_B^{\circ} / x_B}{y_A^{\circ} / x_A} = \frac{p_{(B)\text{и}}^{\circ} \gamma_B^{\text{ж}}}{p_{(A)\text{и}}^{\circ} \gamma_A^{\text{ж}}} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \quad (1.25)$$

Учитывая, что отношение молярных долей компонента в равновесных паровой и жидкой фазах есть равновесный коэффициент распределения этого компонента в системе жидкость—пар

$$K_B^{\circ} = y_B^{\circ} / x_B = \frac{p_{(B)}^{\circ}}{p_{(A)}^{\circ} + p_{(B)}^{\circ}} \gamma_B^{\text{ж}}, \quad (1.26)$$

имеем также $\alpha_{\text{мол}} = K_B^{\circ} / K_A^{\circ}$.

При малой концентрации компонента B величина $\gamma_A^{\text{ж}} = 1$ и для расчета достаточно знать величину коэффициента активности компонента $\gamma_B^{\text{ж}}$, имеющего малую концентрацию в испаряемом сплаве. Кроме того, при малой концентрации компонента B коэффициент разделения $\alpha_{\text{мол}}$ практически равен отношению y_B° / x_B , т. е. представляет собой коэффициент распределения K_B° .

Чем больше равновесный коэффициент распределения K_B° отличается от единицы, тем больше различаются составы паровой и конденсированной фаз. Для расчета изменения состава паровой фазы можно использовать *уравнение Релея*:

$$y_B^{\circ} = K_B^{\circ} x_0 (1 - g_{\text{и}})^{K_B^{\circ} - 1}; \quad K_B^{\circ} \equiv \alpha_{\text{мол}}, \quad (1.27)$$

где $g_{\text{и}} = (n_0^{\text{ж}} - n^{\text{ж}}) / n_0^{\text{ж}}$ — молярная доля испарившегося раствора, равная отношению числа испарившихся молей к их числу в исходном растворе.

Состав конденсированной фазы будет изменяться также по этому закону, так как в процессе конденсации разделения компонентов не происходит:

$$N_B^{\text{ТВ}} = N^{\text{ТВ}} K_B^{\circ} x_0 (1 - g_{\text{и}})^{K_B^{\circ} - 1}, \quad (1.28)$$

где $N_B^{\text{ТВ}}$, $N^{\text{ТВ}}$ — концентрация компонента B в пленке после испарения доли материала $g_{\text{и}}$ и общее число атомов в единице объема пленки, см^{-3} .

Толщина пленки, пропорциональная доли испарившейся жидкой фазы,

$$h_{и} = G g_{и} / (F \rho^{TB}), \quad (1.29)$$

где G — исходная масса расплава; F — площадь поверхности конденсации.

Таким образом, изменение состава пленки, получающейся при испарении двухкомпонентного сплава, по её толщине

$$\frac{N_B^{TB}}{N^{TB} K_B^{\circ}} = x_0 \left(1 - \frac{F \rho^{TB}}{G} h_{и} \right)^{K_B^{\circ} - 1}, \quad (1.30)$$

тем сильнее, чем больше величина $K_B^{\circ} > 1$ отличается от единицы.

Для получения пленок постоянного состава используют либо мгновенное испарение незначительной доли двухкомпонентной жидкой фазы, либо испарение каждого компонента из отдельного источника. В последнем случае требуемый состав паровой фазы, определяющий состав пленки, создается за счет поддержания на каждом источнике определенной температуры, от которой зависит давление насыщенного пара чистого компонента $p^{\circ}_{(i)}$, рассчитываемое по уравнению (1.14). Состав пленки при выполнении условий, наложенных на уравнение (1.28), следующий:

$$N_B^{TB} = N^{TB} \frac{p^{\circ}_{(B)}}{p^{\circ}_{(A)} + p^{\circ}_{(B)}}. \quad (1.31)$$

Используя уравнения (1.14) и (1.31), можно определить температуру, которую нужно поддерживать на испарителях компонентов A и B для получения пленки постоянного и заданного состава.

Понятие диффузионного режима. При большом давлении остаточного газа (компонент A) молекулы пара компонента B , скорость испарения которого рассчитывается по уравнению (1.13), на некотором расстоянии от источника начинают сталкиваться с молекулами компонента A , а затем и между собой. При этом среднюю длину свободного пробега атомов (молекул) пара компонента B , см, рассчитывают по уравнению

$$\frac{1}{\bar{l}_B} = 10^{20} \frac{\sqrt{2} \pi \sigma_B^2 p_B}{k T_B} + 10^{20} \frac{\pi \sigma_{AB}^2 p_A}{k T_A} \sqrt{1 + \frac{T_A M_B}{T_B M_A}}, \quad (1.32)$$

где p_B — парциальное давление компонента B , Па. Здесь первое слагаемое правой части учитывает столкновения атомов (молекул) компонента B между собой, а второе — столкновение атомов (молекул) компонента B с атомами (молекулами) компонента A и равно $1/l_{BA}$.

При этом доставка молекул пара компонента B к поверхности конденсации осуществляется диффузионным путем за счет разности давлений насыщенного пара при температурах испарения и конденсации.

Режим, при котором скорость диффузии в паровой фазе лимитирует скорость всего процесса, т. е. когда сопротивление диффузии в паровой фазе значительно больше сопротивления испарения, называют диффузионным.

Остаточный газ не возникает на поверхности испарения и не исчезает на поверхности конденсации, т.е. не растворяется в конденсате. Поэтому плотность его потока равна нулю ($j_A=0$). Часто потери общего давления при движении пара компонента B очень малы, поэтому общее давление в системе принимают постоянным ($P = p_A + p_B = \text{const}$). Вследствие этого парциальное давление остаточных газов возрастает от поверхности испарения к поверхности конденсации. Обычно за $p_{\text{ост}}$ принимают парциальное давление остаточных газов у поверхности конденсации.

Уравнение для расчета плотности потока, моль/(см²·с), имеет вид:

$$j_d = 10^{-6} \frac{\bar{D}P}{L\bar{T}} \ln \frac{P - p_{(B)к}^{\circ}}{P - p_{(B)и}^{\circ}} = 10^{-6} \frac{\bar{D}P}{L\bar{T}} \ln \frac{1}{1 + (p_{(B)к}^{\circ} - p_{(B)и}^{\circ}) / p_{\text{ост}}}, \quad (1.33)$$

где \bar{D} — усредненное по температуре значение коэффициента взаимодиффузии; P — общее давление; $\bar{T} = (T_{и} + T_{к})/2$ — среднее значение температуры.

Если $p_{(B)и}^{\circ} < P$, разложением $\ln(1-x)$ в ряд получаем уравнение для плотности диффузионного потока, моль/(см²·с):

$$j_d = 10^{-6} \frac{\bar{D}}{L\bar{T}} (p_{(B)и}^{\circ} - p_{(B)к}^{\circ}), \quad (1.34)$$

в котором величиной $p_{(B)к}^{\circ}$ часто можно пренебречь, так как $p_{(B)к}^{\circ} \ll p_{(B)и}^{\circ}$.

Усредненное значение коэффициента диффузии может быть рассчитано по его значению D_0 при $T_0=273$ К и $P_0=1,013 \cdot 10^5$ Па по уравнению

$$\bar{D} = D_0 (\bar{T} / T_0)^{1,75} (P_0 / P). \quad (1.35)$$

Плотность конденсирующегося потока компонента B

$$j_k = \alpha_k j_d \frac{F_u}{F_k}. \quad (1.36)$$

Для определения величины F_k надо учитывать геометрию системы испаритель—подложка.

Если процесс проводится без ограничивающих испаряющийся поток экранов, то можно считать, что испаряющийся поток диффузно рассеивается в пределах телесного угла 2π стерадиан по площади поверхности полусферы. Для центра параллельно и осесимметрично расположенной подложки радиус полусферы равен расстоянию L по нормали от поверхности источника, площадь которого обычно значительно меньше площади подложки. Если b — расстояние от точки пересечения нормали с поверхностью подложки до ее края ($b < L$), то расстояние от источника до края подложки $l = (L^2 + b^2)^{1/2}$ и

$$F_k = 2\pi(L^2 + b^2) = 2\pi L^2(1 + b^2/L^2). \quad (1.37)$$

Следовательно, плотность конденсирующегося потока обратно пропорциональна квадрату расстояния l^2 — *закон квадратов расстояния*. *Закон косинусов*, конечный итог которого выражается возведением в квадрат знаменателя сомножителя в уравнении (1.17), в диффузионном режиме не выполняется. Обычно при расчете принимают $1 + (b/L)^2 = 1$.

Если в процессе используется «горячая стенка» (поток компонента B движется в ограниченном цилиндрическом нагревателем пространстве), то $F_k = \pi d^2/4$, где d — диаметр горячей стенки, часто равный диаметру подложки.

При проведении процесса в диффузионном режиме по мере уменьшения $p_{\text{ост}}$ (и, следовательно, общего давления P) величина j_d в уравнении (1.33) возрастает. Это следует из увеличения значения выражения под логарифмом; величина DP постоянна. Поток компонента в диффузионном режиме возрастает и в случае $p_{(B)и}^0 < P$; это следует из (1.34), так как при этом увеличивается величина D .

По мере уменьшения $p_{\text{ост}}$ может оказаться, что *поток испарения, определяемый по уравнению (1.13), окажется меньше диффузионного, т. е. произойдет переход от диффузионного режима в режим, лимитируемый испарением компонента при диффузионной доставке его к поверхности конденсации.* Минимальное давление $p_{\text{ост}}^*$, при котором произойдет этот переход, получим, приравняв правые части (1.33) и (1.13) с учетом (1.23) и $l=L$:

$$p_{\text{ост}}^* = \frac{\exp C}{\exp C - 1} (p_{(B)\text{и}}^{\circ} - p_{(B)\text{к}}^{\circ}), \quad (1.38)$$

где

$$C = 3,16 \cdot 10^3 \frac{\alpha_{\text{к}} \alpha_{\text{и}} p_{(B)\text{и}}^{\circ} L R T_0^{1,75}}{\sqrt{2\pi R T_{\text{и}}} M_B D_0 \bar{T}^{3/4} P_0}.$$

Подставляя в выражение для расчета C известные величины, получаем:

$$C = 6,58 \cdot 10^2 \frac{\alpha_{\text{к}} \alpha_{\text{и}} p_{(B)\text{и}}^{\circ} L}{\sqrt{T_{\text{и}}} M_B D_0 \bar{T}^{3/4}}. \quad (1.39)$$

Обычно в уравнении (1.38) $p_{(B)\text{к}}^{\circ} \ll p_{(B)\text{и}}^{\circ}$.

Таким образом, при $p_{\text{ост}}^{\text{макс}} < p_{\text{ост}} < p_{\text{ост}}^*$ плотность потока испаряющегося компонента, как и в молекулярном режиме, рассчитывают по уравнению (1.13), однако, закон косинусов [см (1.15)—(1.17)] не выполняется: в пространстве между источником и подложкой происходит диффузионное рассеяние атомов (молекул) компонента B . Плотность конденсирующегося потока при этом рассчитывают по уравнению (1.36).

При $p_{\text{ост}} > p_{\text{ост}}^*$ наблюдается диффузионный режим протекания процесса; при этом рассчитываемая по уравнению (1.33) величина j_d меньше $j_{\text{и}}$, определяемой по уравнению (1.13).

Если $p_{\text{ост}}^* < p_{\text{ост}}^{\text{макс}}$, то при уменьшении давления сразу наступит переход диффузионного режима в молекулярный.

Контрольные вопросы

1. Конструкция и принцип работы установки вакуум-термического напыления.
2. Способы нагрева испаряемого материала.

3. Какие типы испарителей используют в установках напыления тонких пленок в вакууме?
4. Режимы протекания процесса осаждения.
5. Как влияет температура испарения на допустимое давление остаточных газов?
6. Какие существуют способы испарения многокомпонентных материалов? Дайте их характеристику.
7. Как решается проблема обеспечения стехиометрии состава осаждаемых пленок многокомпонентных сплавов и соединений?
8. Как влияет способ нагрева испаряемого вещества на качество осаждаемой пленки?
9. Какие факторы влияют на чистоту осаждаемой пленки?
10. От каких факторов зависит однородность по толщине осаждаемых пленок по площади подложки?
11. Как влияет температура и скорость конденсации на структуру пленки?
12. От каких факторов зависит адгезия пленок?
13. Порядок проведения процесса вакуум-термического напыления.
14. Как измеряется толщина осаждаемой пленки?

2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭПИТАКСИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ВАЗЫ

Эпитаксией называют процесс получения монокристаллического слоя полупроводникового материала, повторяющего кристаллическую структуру подложки.

Использование эпитаксиальных слоев позволяет варьировать параметры активных областей приборов за счет возможности изменения в широких пределах уровней и профилей легирования и низкой плотности дефектов в эпитаксиальных слоях, что невозможно обеспечить другими методами, например, диффузией, при которой всегда создается высокая поверхностная концентрация легирующей примеси, или ионной имплантацией, приводящей к разупорядочению кристаллической решетки полупроводника. Кроме того, эпитаксиальные слои обычно не содержат кислорода и углерода, чего нельзя достичь в кремнии, выращенном из расплава.

Основные проблемы, связанные с изготовлением эпитаксиальных структур всех без исключения полупроводников, заключа-

ются в получении равномерных по толщине и удельному сопротивлению эпитаксиальных слоев на подложках большого диаметра с минимальной плотностью дефектов кристаллической структуры и подавлении автолегирования в процессе осаждения.

Физико-химические основы процесса. При газофазной эпитаксии атомы элементарного полупроводникового материала (кремния) и легирующего элемента выделяются на подложке в результате химических реакций из соединений кремния и легирующего элемента. Для совершенства структуры важно, прежде всего, чтобы в достройке решетки участвовали одиночные атомы, а не их группы, предварительно объединившиеся в газовой фазе. Характер химических реакций, следовательно, должен быть гетерогенный, т.е. выделение атомов кремния и примеси должно происходить непосредственно на подложке, а не в газовой фазе. Исходные реагенты должны быть подобраны так, чтобы молекулы побочных продуктов реакции при заданной температуре легко десорбировались с поверхности подложки, не загрязняя её. Другими словами, энергия связи этих молекул с поверхностью подложки должна быть существенно ниже их свободной энергии.

Из-за нарушения непрерывности решетки на поверхности подложки обладает избытком свободных связей и действует ориентирующим образом на конденсирующиеся атомы. Чем с большим числом атомов решетки вступает в связь конденсирующийся атом, тем более устойчиво состояние (большая энергия связи), в которое он переходит. Распределение свободных связей в плоскости эпитаксиального роста и наиболее вероятная последовательность достройки решетки атомами зависят от кристаллического строения полупроводника и кристаллографической ориентации плоскости подложки.

Вероятность того, что атом займет наивыгоднейшее ориентированное положение, соответствующее минимуму свободной энергии, возрастает с повышением подвижности атомов, т. е. температуры подложки. При высокой плотности адсорбированных атомов на поверхности подложки их подвижность снижается вследствие взаимостолкновений. Следовательно, более совершенную структуру при прочих равных условиях можно получить при малой скорости доставки атомов к подложке и большой скорости взаимодействия с поверхностью подложки, т. е. процесс должен протекать с диффузионным контролем и определяться в основном массопереносом в газовой фазе.

Если скорость роста слоя определяется скоростью массопереноса, то говорят, что процесс протекает с «диффузионным контролем», т. е. контролируется диффузией, и осаждаемые слои могут иметь большую неоднородность по толщине из-за разных условий массопереноса. В том случае, когда скорость роста слоя определяется скоростью химической реакции образования вещества слоя, говорят, что процесс протекает с «кинетическим контролем», т. е. закономерности роста слоя определяются кинетикой химической реакции, а не процессами массопереноса. В этом случае процесс роста слоя определяется состоянием поверхности.

Механизм роста эпитаксиального слоя элементарного полупроводника можно представить состоящим из 1) диффузии содержащих полупроводник молекул из газовой фазы через приповерхностный диффузионный слой к поверхности подложки; 2) гетерогенной, катализируемой активной поверхностью подложки, реакции, в ходе которой происходит выделение атомов полупроводника; 3) адсорбции атомов полупроводника на поверхности подложки; 4) диффузии атомов полупроводника по поверхности подложки в поисках энергетически наиболее благоприятного места для встраивания в кристаллическую решетку; 5) встраивания атомов в кристаллическую решетку.

Существенный вклад в несовершенство структуры эпитаксиального слоя вносит поверхность подложки. Дислокации, выходящие на поверхность подложки, наследуются растущим слоем. Дислокации и дефекты упаковки зарождаются также из-за того, что на границе раздела подложка—растущий слой имеются механические нарушения решетки.

Таким образом, основные условия, обеспечивающие совершенство структуры эпитаксиального слоя, следующие:

- 1) химические реакции выделения атомов полупроводника и примеси должны быть гетерогенными, исключаящими образование агломератов;

- 2) необходимы высокая температура подложки и ограниченная скорость осаждения атомов, обеспечивающие высокую подвижность адсорбированных атомов на подложке;

- 3) с поверхности подложки должны быть устранены механические повреждения и различного рода загрязнения.

В качестве исходных соединений элементов выбирают высокоочищенные вещества, позволяющие легко восстановить элемент во-

дородным восстановлением или термической диссоциацией (пиролитическим разложением). Для удобства подачи в реактор выбирают легкокипящие соединения с низкой температурой кипения. Наибольшее распространение получили хлориды, гидриды, хлоргидриды, металлоорганические соединения (МОС).

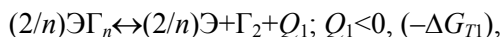
Использование галогенидов в качестве исходных соединений обусловлено возможностью их глубокой очистки ректификацией. К достоинствам водорода по сравнению с другими восстановителями (углерод, двуокись углерода и др.) относятся высокая восстановительная способность, обусловленная большой величиной нормального сродства водорода к галоидам; простота дозирования и подачи в зону реакции; возможность глубокой очистки и связанная с этим меньшая вероятность загрязнения получаемого материала. Однако высокая стоимость высокочистого водорода приводит к большому его вкладу в общие производственные расходы.

Высокоочищенный водород получают пропуском его через нагретые трубчатые палладиевые элементы. При этом водород диффундирует через их стенки, а примеси (пары воды, кислород, азот и др.) не проходят через фильтр и выбрасываются в атмосферу вместе с частью потока водорода. Чистоту водорода контролируют по остаточному содержанию паров воды, которое определяется по точке росы. Достаточно чистым считается водород с точкой росы $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует содержанию паров воды $\sim 10^{-4}\%$.

Для лучшего управления скоростью подачи в реактор с исходным соединением через испаритель пропускают газ-носитель. Таким часто служит водород, выполняющий при необходимости и роль восстановителя. Учитывая влияние газа-носителя на макрокинетику процесса, используют также инертные газы (азот, аргон, гелий).

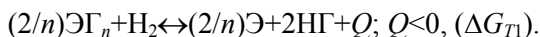
При получении высокочистого материала исходное соединение выбирают также с учетом температуры водородного восстановления или термической диссоциации. Чем ниже температура процесса, тем меньше загрязнение так называемыми фоновыми примесями конструкционных материалов реактора и его оснастки.

Термодинамические закономерности процесса. Термическая диссоциация галогенидов элементов при высокой температуре процессов происходит по реакции

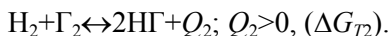


где Г — галоген; Э — элемент; Q — тепловой эффект реакции; ΔG_{T1} — изменение энергии Гиббса при протекании реакции образования $2/n$ молей ЭГ_n . Процесс термического разложения требует значительных энергетических затрат для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в молекуле галогенида элемента и потому сильно эндотермичен.

Суммарная реакция водородного восстановления элементов из их галогенидов, при протекании которой могут образоваться промежуточные компоненты, также эндотермична:



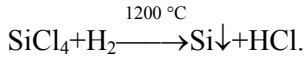
Она может быть представлена как сумма реакции термической диссоциации и экзотермической реакции взаимодействия водорода и галогена:



Соответственно и тепловой эффект эндотермической реакции водородного восстановления $Q = Q_1 + Q_2$ меньше теплового эффекта реакции термической диссоциации (величина Q менее отрицательна, чем Q_1).

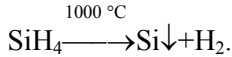
Например, эндотермическая реакция термического разложения тетрахлорида кремния $0,5\text{SiCl}_4 \leftrightarrow 0,5\text{Si} + \text{Cl}_2$ характеризуется изменением энтальпии чистого компонента (верхний индекс 0) $\Delta H^0_{298} = 328$ кДж/моль ($Q_1 = -328$ кДж/моль). Экзотермическая реакция образования хлористого водорода $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$ имеет значение $\Delta H^0_{298} = -184$ кДж/моль ($Q_1 = 184$ кДж/моль). Суммирование приведенных выше реакций дает реакцию восстановления кремния из его тетрахлорида $0,5\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow 0,5\text{Si} + 2\text{HCl}$, значение ΔH^0_{298} которой равно $328 - 184 = 144$ кДж/моль ($Q = -144$ кДж/моль). Таким образом, тепловой эффект реакции водородного восстановления (-144 кДж/моль), значительно меньше теплового эффекта реакции термического разложения (-328 кДж/моль). Это означает, что водородное восстановление, требующее меньших энергетических затрат, может протекать при более низкой температуре, чем термическая диссоциация галогенидов элементов. Поэтому термическая диссоциация используется для веществ с небольшой энергией связи молекул (гидриды — моносилан, арсин; металлоорганические соединения).

При использовании реакции восстановления применяют тетрахлорид кремния SiCl_4 , трихлорсилан SiHCl_3 , дихлорсилан SiH_2Cl_2 :



Эта реакция обратима — при избытке SiCl_4 идет процесс травления поверхности кремниевой подложки образующимся HCl .

При пиролизическом разложении применяют силан SiH_4 :



Особенностью силана является его способность воспламеняться на воздухе, поэтому его необходимо хранить в баллоне и вводить в реактор сильно разбавленным водородом (свыше 95 %). Реактор при этом тщательно очищают от следов кислорода и влаги (например, с помощью вакуумного насоса). Наличие водорода предохраняет силан и от разложения в газовой фазе, что обеспечивает гетерогенный характер реакции и улучшает качество эпитаксиального слоя.

Доминирующее положение занимает хлоридный процесс, обеспечивающий создание наиболее совершенных по структуре и свойствам эпитаксиальных слоев.

Схема одного из реакторов эпитаксиального наращивания слоев кремния показана на рис. 2.1. Парогазовую смесь со строго

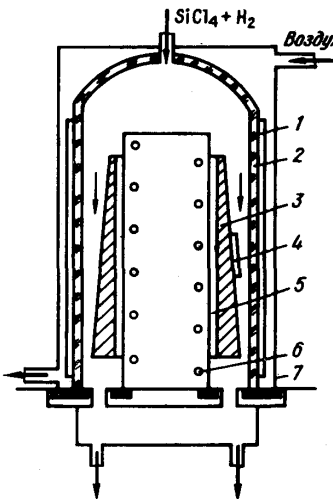


Рис. 2.1. Схема реактора для получения эпитаксиальных слоев кремния

поддерживаемыми расходом и соотношением парциальных давлений тетрахлорида кремния и водорода подают в реактор 1 из кварцевого стекла сверху. Отходящие газы выводят снизу. Подложки 4, на которых ориентированно нарастает слой, расположены на графитовом подложкодержателе 3. Он представляет собой усеченную пирамиду со специальными, несколько углубленными «гнездами» для размещения подложек. Угол наклона граней пирамиды задается из задачи получения одинаковой скорости роста на всех рядах подложек, т.е. при росте в диффузионном режиме создают условия, при которых толщина пограничного

диффузионного слоя практически одинакова по всей высоте пирамиды. Наклон граней пирамиды приводит к уменьшению свободного сечения между ними и внутренней стенкой реактора и возрастанию скорости движения u_{∞} парогазовой смеси при увеличении расстояния x от верха пирамиды, чтобы отношение u_{∞}/x оставалось практически неизменным.

Однородная концентрация кремния в кремнийсодержащих соединениях, образующихся при протекании гомогенных реакций в парогазовой фазе (ПГФ), создается за счет большого расхода исходной парогазовой смеси.

Подложки нагреваются за счет передачи теплоты от подложкодержателя, нагреваемого токами высокой частоты от расположенного внутри в стакане 5 из кварцевого стекла индуктора 6. Для выравнивания теплового поля и уменьшения радиального градиента устанавливается теплоотражающий экран 1. Металлический кожух 7 охлаждается воздухом.

Гетерогенный процесс получения эпитаксиальных слоев кремния проводят в условиях, исключающих протекание реакций с образованием Si^{TB} в ПГФ, прогреваемой в прилегающих к подложкодержателю слоях за счет теплоотдачи от неё. В противном случае попадающие на поверхность твердые частицы нарушают совершенство растущего слоя вплоть до срыва эпитаксиального роста.

Для уменьшения спонтанной кристаллизации на графитовом подложкодержателе используют определенную величину пересыщения в ПГФ.

При выращивании эпитаксиальных слоев в процессе, лимитируемом скоростью диффузии компонентов к поверхности подложки, кристаллографическая ориентация подложки и дефекты ее поверхности практически не влияют на скорость роста. В кинетическом режиме скорость роста зависит от кристаллографической ориентации подложки.

В процессах получения материалов водородным восстановлением и термической диссоциацией, протекающих в ПГФ, возможны гомогенные реакции между её компонентами, а уже затем на поверхности подложки или растущего слоя протекают гетерогенные химические реакции.

Диффузия и термокинетика в движущейся среде. Выращивание эпитаксиального слоя кремния химическим осаждением из ПГФ осуществляют в реакторе проточного типа. В ходе процесса

происходит диффузия компонентов ПГФ из движущейся среды к поверхности подложки и продуктов химических реакций, протекающих на подложке, в объем ПГФ. В то же время подложка, нагреваемая от графитового подложкодержателя, отдает теплоту движущейся среде.

Плотности диффузионных и тепловых (за счет теплопроводности) потоков без учета термодиффузии и диффузионной теплопроводности описываются соответственно *первым законом Фика*

$$\mathbf{j}_i = -D_i \text{grad} C_i \quad (2.1)$$

и *первым законом Фурье*

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad} T, \quad (2.2)$$

где D_i и C_i — соответственно коэффициент диффузии концентрация компонента i ; λ и T — коэффициент теплопроводности и температура среды.

При движении среды со скоростью \mathbf{W} возникают составляющие плотностей потоков компонента и теплоты $\mathbf{W}\Pi$ (Π — плотность потока компонента или теплоты), называемыми *конвективными*. Суммарные процессы диффузии и термокинетики в движущейся среде обычно также называют конвективными.

Естественное движение среды возникает и при диффузии в двух- и многокомпонентных системах за счет разности объемов, переносимых диффундирующими компонентами в противоположных направлениях. Для записи уравнения конвективной диффузии в виде закона Фика вводят приведенный коэффициент диффузии для каждого компонента системы. В двухкомпонентной системе существует только один приведенный коэффициент — коэффициент взаимодиффузии, одинаковый для обоих компонентов.

Диффузия в газах осуществляется за счет теплового движения молекул со среднеарифметической скоростью v , м/с, и средней длиной свободного пробега l , см. Согласно молекулярно-кинетической теории газов *среднеарифметическая скорость теплового движения молекул чистого газа В*

$$v = \sqrt{8kT / \pi M_B}, \quad (2.3)$$

а *средняя длина свободного пробега l_B молекул В в смеси молекул А и В*

$$\frac{1}{I_B} = 1,41 \cdot 10^{-20} \pi \frac{\sigma_{AB}^2 P_B}{kT_B} + 10^{-20} \pi \frac{\sigma_{AB}^2 P_A}{kT_A} \sqrt{1 + \frac{T_A M_B}{T_B M_A}}, \quad (2.4)$$

где T_A, T_B — температуры, соответствующие кинетической энергии молекул A и B , К; σ_A, σ_B — диаметры сфер молекул (атомов) компонентов A и B соответственно, нм; p_A, p_B — парциальные давления компонентов A и B соответственно, Па; m_A, m_B, M_A, M_B — массы молекул и молекулярные массы компонентов A и B соответственно, г/моль; k — постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; σ_{AB} — характеристическое расстояние, нм, $[\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2]$. Первое слагаемое правой части последнего уравнения учитывает столкновение молекул B между собой, второе — молекул B с молекулами A .

Коэффициент взаимодиффузии, см²/с, в двухкомпонентной газовой смеси пропорционален среднеарифметической скорости молекул и средней длине их свободного пробега. Для его расчета используют уравнение

$$D = 1,883 T^{3/2} \sqrt{1/M_A + 1/M_B} / (P \sigma_{AB}^2 \omega_1), \quad (2.5)$$

где P — общее давление, Па; ω_1 — интеграл столкновений, рассчитываемый по табличным величинам и уменьшающийся с повышением температуры,

$$\omega_1 = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T^*)};$$

$T^* = T/(\varepsilon/k)$ — приведенная температура; ε/k — энергетический параметр, выраженный в единицах температуры и характеризующий энергию взаимодействия между частицами (определяют по таблицам). Для расчета T^* используют величину $\varepsilon/k = (\varepsilon_A/k \cdot \varepsilon_B/k)^{1/2}$.

Коэффициент взаимодиффузии компонента i в смеси газов j (многокомпонентная смесь) рассчитывают по уравнению

$$D_{км} = 1 / \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (y_j / D_{ij}), \quad (2.6)$$

где D_{ij} — коэффициент взаимодиффузии в бинарной смеси компонентов i и j ; y_j — молярная доля компонента j в смеси.

Для многокомпонентной парогазовой смеси, в которой концентрация компонента 1 значительно превышает концентрации ос-

тальных компонентов i ($i=2, 3, \dots$), т.е. компонент 1 является растворителем, можно рассматривать коэффициенты взаимодиффузии компонентов i в компоненте 1. В сильно разбавленной водородом парогазовой смеси [до 95 % (объем.) водорода] коэффициенты взаимодиффузии компонентов i , $\text{см}^2/\text{с}$, при $T=273 \text{ К}$ и $P=1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм) описываются уравнением

$$\lg D_{0i} = 1,0507 - 0,81891 \lg M_i, \quad (2.7)$$

где M_i — молекулярная масса компонента i , г/моль.

Характерным для коэффициента диффузии в газах является его зависимость от давления. С уменьшением давления величина коэффициента диффузии возрастает, так как увеличивается средняя длина свободного пробега молекул. Однако это происходит до тех пор, пока средняя длина свободного пробега молекул не станет больше размеров камеры реактора. В этих условиях наступает *молекулярный режим диффузии*, при которой молекулы B без столкновений движутся прямолинейно с большими скоростями теплового движения. Переход в молекулярный режим характеризуется величиной *критерия Кнудсена* $\text{Kn} = l_B/L \geq 20$, где L — характерный размер камеры. При указанном значении критерия Кнудсена вероятность столкновения молекул B с молекулами A меньше 0,05.

Диффузия в газах не является активируемым процессом, а величина коэффициента диффузии слабо зависит от температуры.

Передача теплоты теплопроводностью в газах происходит при столкновении молекул газа с различным значением кинетической энергии. *Величина коэффициента теплопроводности*, Дж/(м·с·К), *одноатомного газа* может быть рассчитана по уравнению

$$\lambda = 8,33 \cdot 10^{-4} \sqrt{T/M} / (\sigma^2 \omega_2), \quad (2.8)$$

где σ — диаметр атома, нм; ω_2 — интеграл столкновений, отличающийся по величине и расчетной формуле от используемого в (2.5),

$$\omega_2 = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,7732 T^*)}.$$

Коэффициент теплопроводности газа, состоящего из атомов или неполярных и слабополярных молекул, можно рассчитать как среднюю арифметическую величину из двух, полученных по следующим уравнениям:

$$\lambda = 1,32 \cdot 10^3 \eta (11,17 + c_V) / M \text{ и } \lambda = 10^3 \eta (18,71 + c_V) / M, \quad (2.9)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, Н·с/м; c_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль·К).

Коэффициент теплопроводности газовой смеси рассчитывают по уравнению

$$\lambda_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}}, \quad (2.10)$$

где y — молярная доля компонента;

$$A_{ij} = \frac{(1 + \sqrt{\lambda_i / \lambda_j} \sqrt[4]{M_i / M_j})^2}{\sqrt{8(1 + M_i / M_j)}}.$$

Очевидно, что при $i=j$ величина $A_{ij}=1$.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов коэффициент теплопроводности не зависит от давления. Однако если величина средней длины свободного пробега молекул становится больше размеров камеры реактора, коэффициент теплопроводности уменьшается при понижении давления.

Процессы массо- и теплопередачи не всегда поддаются аналитическому расчету, в особенности когда движение имеет турбулентный характер. Поэтому для расчета этих процессов прибегают к помощи эмпирических коэффициентов, учитывающих все возможные виды подвода (отвода) компонента и теплоты.

Для процессов передачи вещества отношение диффузионного потока к разности концентраций принято называть *коэффициентом массопередачи* β , м/с. Таким образом, диффузионный поток выражают как (*закон массопередачи Фурье*)

$$j = \beta \Delta C. \quad (2.11)$$

Для расчета процессов теплопередачи удобно использовать *коэффициент теплопередачи* α , Вт/(м²·К), — отношение теплового потока к разности температур. Тепловой поток при этом выражается как (*закон теплопередачи Ньютона*)

$$q = \alpha \Delta T. \quad (2.12)$$

В действительности уравнения (2.11), (2.12) следует рассматривать не как выражения каких-либо законов природы, а как определения коэффициентов массо- и теплопередачи.

Процессы переноса могут быть стационарными и нестационарными.

Стационарные процессы характеризуются постоянством во времени всех параметров ($\partial C_i / \partial t$, $\partial \rho / \partial t$, $\partial T / \partial t$, $\partial \mathbf{W} / \partial t$). В этом случае концентрация компонентов C_i , плотность ρ движущейся среды, температура T и скорость движения \mathbf{W} среды зависят лишь от координаты рассматриваемой точки системы. Расчет таких процессов проводят по уравнениям (2.1) и (2.2), так как при этом плотности потоков компонента и теплоты постоянны.

Для *нестационарных процессов* параметры зависят от времени, т. е. их частные производные по времени не равны нулю и, следовательно, $C_i = f(x, y, z, t)$, $\rho = f(x, y, z, t)$ и т. д. Использовать в этом случае для расчетов уравнения (2.1) и (2.2) неудобно, так как \mathbf{j}_i и \mathbf{q} являются функциями времени; поэтому необходимо использовать дифференциальные уравнения сохранения субстанции (массы, теплоты) вида

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\partial \Pi / \partial t + \varphi, \quad (2.13)$$

т. е. *дивергенция вектора плотности потока равна генерации плотности субстанции, взятой с обратным знаком, плюс объемная мощность источника ($\varphi > 0$) или стока ($\varphi < 0$) субстанции*. При диффузии таким источником компонента могут служить, например, продукты химической реакции, протекающей в объеме.

Если среда неподвижна и отсутствуют источники и стоки массы и тепла, то получаем *вторые законы Фика и Фурье*:

$$\partial C_i / \partial t = D \nabla^2 C_i, \quad (2.14)$$

$$\partial T / \partial t = a \nabla^2 T. \quad (2.15)$$

Величину $a = \lambda / (c_1 \rho)$ называют *коэффициентом температуропроводности*. Он характеризует скорость выравнивания температуры и имеет смысл такой же, как коэффициенты диффузии и кинематической вязкости, и такую же единицу измерения, $\text{м}^2/\text{с}$.

Различают сжимаемую несжимаемую (капельную) среды. У сжимаемых сред плотность зависит от давления, у несжимаемых — не зависит. Практически к несжимаемым средам можно отнести та-

кие, у которых относительное изменение плотности не превышает 5 % ($\Delta\rho/\rho \leq 0,05$). Так как скорость движения среды в реакторе определяется перепадом давления на его длине, изменение плотности среды на длине реактора связано со скоростью движения в нем среды (возрастает при ее увеличении). При скорости движения ~ 100 м/с $\Delta\rho/\rho \sim 0,5$ %. В технологических процессах скорости подачи газов обычно значительно меньшие, поэтому используемые парогазовые смеси (не говоря уже о расплавах) можно относить к несжимаемым средам. Этот факт значительно упрощает математическое описание технологических процессов.

Плотность потока движущейся среды $\mathbf{j} = \rho\mathbf{W}$ и поскольку при отсутствии источников и стоков для несжимаемой среды ($\partial\rho/\partial t = 0$) $\text{div}\mathbf{j} = 0$, то для произвольного сечения F_i массовый расход среды m_i^{cp} , кг/с, одинаков, $m_i^{\text{cp}} = \rho W_{ni} F_i$. Объемный расход несжимаемой среды $Q_i^{\text{cp}} = \rho W_{ni}$, откуда для расчета средней по сечению скорости движения среды \bar{W} в реакторе проточного типа имеем:

$$\bar{W} = Q^{\text{cp}} / F. \quad (2.16)$$

Приложение теории подобия к конвективным процессам диффузии и термокинетики. Никакие реальные закономерности, существующие в природе, не могут зависеть от выбора системы единиц измерения. Поэтому любая реальная закономерность может быть представлена в виде зависимости между безразмерными величинами — так называемыми *критериями подобия*, которые принято обозначать первыми буквами фамилии ученого, особенно много сделавшего для развития данной области знаний. *В подобных явлениях значения критериев подобия должны быть одинаковыми.*

В отличие от критериев подобия, объединяющих разнородные постоянные параметры задачи, и *констант подобия*, представляющих собой отношение одноименных параметров, заданных по условиям задачи, *числа подобия* и *относительные переменные* включают переменные величины.

Для расчета процессов переноса в неподвижной среде или ламинарном потоке используют *критерии Нуссельта* и *Шервуда*, выражающие отношение конвективного потока теплоты $q_k = \alpha\Delta T$ или компонента $j_k = \beta\Delta C$ к составляющей за счет теплопроводности $q_r = \lambda \text{grad}T$ или диффузии $j_d = D \text{grad}C$,

$$\text{Nu} = \alpha l / \lambda, \text{ Sh} = \beta l / D, \quad (2.17)$$

где α , β — коэффициенты тепло- и массопередачи; l — линейный размер; λ , D — коэффициенты теплопроводности и диффузии для среды, в которой происходит процесс переноса. В случае развитой турбулентности более удобной оказывается другая безразмерная величина, называемая *критерием Стентона*. Эта величина характеризует отношение скорости поперечного переноса тепла или вещества к линейной скорости потока W ,

$$St=(\alpha/c_v\rho)/W, St=\beta/W. \quad (2.18)$$

Отношение скорости переноса теплоты (компонента) за счет движения среды (конвективная составляющая) к молекулярной скорости переноса характеризуется *критерием Пекле (диффузионным критерием Пекле)*

$$Pe=(W\text{grad}T)/(a\nabla^2T)=Wl/a, Pe_d=(W\text{grad}C)/(D\nabla^2C)=Wl/D. \quad (2.19)$$

При большом значении Pe передача теплоты происходит за счет движения среды и для стационарного процесса в этом случае имеем $\text{grad}T=0$, т. е. температура в любой части системы одинакова. При малом значении Pe в стационарных условиях имеем теплопередачу за счет теплопроводности при $\text{grad}T=\text{const}$.

Для описания процесса нагрева тел используют *критерий Био*

$$Bi=\alpha l/\lambda, \quad (2.20)$$

представляющий собой отношение внутреннего теплового сопротивления (l/λ) к внешнему ($1/\alpha$). При $Bi>0,25$ имеет место процесс нагрева массивного тела ($\text{grad}T\neq 0$), при $Bi\leq 0,25$ — тонкого тела ($\text{grad}T=0$).

Физические свойства среды, в которой происходит передача тепла или вещества, характеризуются значением *критерия Прандтля* для теплопередачи или *Шмидта* для диффузии, величины которых определяют отношение интенсивностей переноса импульса и тепла (компонента) в движущейся среде:

$$Pr=v/a, Sc=v/D. \quad (2.21)$$

В соответствии с порядками величин коэффициентов молекулярного переноса, для газов значения критериев Прандтля и Шмидта близки к единице. Критерий Прандтля для вязких жидкостей может достигать значений порядка нескольких сотен. Критерий Шмидта еще больше и уже для обычных водных растворов достигает значе-

ний порядка тысячи. Часто используемая в полупроводниковой технологии парогазовая смесь хлоридов или гидридов элементов в водороде (у него наименьшая молекулярная масса) при температуре процесса имеет значение Sc 1—3.

Характер движения газа или жидкости при вынужденной конвекции, представляющей собой организованное движение среды за счет внешних сил (например, движение под давлением парогазовой смеси в реакторе проточного типа), определяется значением *критерия Рейнольдса*, выражающего отношение сил инерции к силам внутреннего трения (вязкости),

$$Re = (\mathbf{W} \text{grad}) \mathbf{W} / (\nu \nabla^2 \mathbf{W}) = Wl/\nu. \quad (2.22)$$

Критерий Рейнольдса есть величина чисто гидродинамической природы. В него не входят величины, характеризующие сам процесс передачи тепла или вещества. Поэтому нет никакой разницы в определении критерия Рейнольдса для процесса теплопередачи и процесса диффузии. При малых значениях критерия Рейнольдса ($Re < 2100$) движение будет ламинарным, при больших ($Re > 2300$) — турбулентным.

Свободная конвекция возникает за счет действия внутренней силы — архимедовой подъемной силы $\mathbf{P}_{\text{Ар}} = -\Delta\rho\mathbf{g}$ (где $\Delta\rho$ — разность плотностей верхних и нижних слоев, величина положительная; \mathbf{g} — вектор силы тяжести, величина отрицательная) из-за инверсного распределения плотности, когда слои с меньшей плотностью оказываются под слоями с большей плотностью. Такое движение среды не является устойчивым, так как приводит к ее перемешиванию и выравниванию плотностей. Критерием, определяющим характер движения, вместо критерия Рейнольдса является *критерий Архимеда*, равный отношению архимедовой силы на единицу массы к силе инерции

$$Ar = (g l^3 / \nu^2) \Delta\rho / \rho. \quad (2.23)$$

При одновременном существовании свободного и вынужденного движения среды вклад их соизмерим, если $Ar/Re^2 \approx 1$; при $Ar/Re^2 \leq 0,3$ вклад естественной конвекции не превышает 5 % и им можно пренебречь.

Инверсное распределение плотности может возникнуть за счет температуры, когда температура нижележащих слоев выше, чем вышележащих. При этом $\Delta\rho/\rho = -\gamma\Delta T$, где γ — температурный коэф-

коэффициент объемного расширения среды, в которой происходит процесс: $\gamma = d \ln V / dT$ (для газов $\gamma = 1/273 \text{ K}^{-1}$); ΔT — разность температур, вызывающая процесс конвекции, $\Delta T = T_{\text{в}} - T_{\text{н}} < 0$. Принято за ΔT брать разность между большим и меньшим значениями температуры ($\Delta T > 0$). В результате получаем *критерий Грасгоффа*, обусловленный разностью температур:

$$\text{Gr}_T = (g l^3 / \nu^2) \gamma \Delta T. \quad (2.24)$$

В многокомпонентных системах инверсное распределение плотности может возникнуть из-за разности концентраций ΔC_j , т. е. $\Delta \rho / \rho = \sum \varphi_j \Delta C_j$, где φ_j — концентрационный коэффициент объемного изменения ($\varphi_j = d \ln V / d C_j$). Тогда критерия Грасгоффа, обусловленный разницей концентраций,

$$\text{Gr}_c = (g l^3 / \nu^2) \sum \varphi_j \Delta C_j. \quad (2.25)$$

Общее уравнение для критерия Грасгоффа имеет вид

$$\text{Gr} = \text{Gr}_T + \text{Gr}_c = (g l^3 / \nu^2) (\gamma \Delta T + \sum \varphi_j \Delta C_j). \quad (2.26)$$

Для учета вклада естественной конвекции в процесс конвективной диффузии используется *критерий Релея*:

$$\text{Ra} = \text{Gr}_T \text{Pr} + \text{Gr}_c \text{Sc} = (g l^3 / \nu^2) [(\gamma / a) \Delta T + \sum (\varphi_j \Delta C_j / D_j) \Delta C_j]. \quad (2.27)$$

Считается, что вклад в конвективную диффузию переноса компонента за счет естественной конвекции ощутим, если $\text{Ra} \geq 1700$.

Для нестационарных процессов используется относительное время от начала процесса или *критерий Фурье*:

$$\text{Fo} = t / (l^2 / D) = Dt / l^2 \text{ или } \text{Fo} = t / (l^2 / a) = at / l^2. \quad (2.28)$$

Отсюда непосредственно следует весьма полезный практический вывод, что характеристическое время массо- или теплопередачи в неподвижной среде пропорционально квадрату линейного размера тела.

Теория подобия позволяет, не выполняя интегрирования дифференциальных уравнений, найти общий вид решения с точностью до неизвестной функции, т. е. установить, какие безразмерные параметры должны входить в искомое решение. Для этого нужно преобразовать уравнение к безразмерным переменным, введя в качестве масштабов величины, фигурирующие в условиях задачи. После этого все постоянные коэффициенты сделаются величинами одинако-

вой размерности. Разделив обе части уравнения на один из этих коэффициентов, получим безразмерное уравнение с безразмерными параметрами в качестве постоянных коэффициентов. Решение уравнения может содержать, кроме безразмерных переменных, только эти безразмерные параметры, и все закономерности, характеризующие данное физическое явление, могут быть представлены в виде зависимостей между указанными безразмерными параметрами.

Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои. Реальная среда является вязкой. При продольном (ось x) обтекании средой неподвижной поверхности в среде за счет сил внутреннего трения (вязкости) возникает градиент скорости — скорость движущейся среды на неподвижной границе падает до нуля, рис. 2.2. Слой, в котором скорость среды при обтекании неподвижной поверхности падает от некоторого постоянного значения, равного скорости в ядре потока u_∞ , до нуля, называют *динамическим пограничным слоем*.

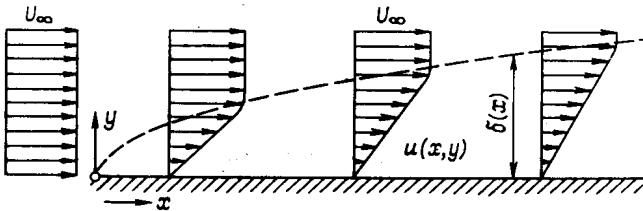


Рис. 2.2. Схема развития динамического пограничного слоя на плоской пластине при ламинарном течении среды

Толщина δ_0 этого слоя на гидродинамическом начальном участке длиной l возрастает¹ от начала набегания на поверхность ($x=0$) как

¹ Так называемая *внешняя задача*, в условиях которой толщина динамического пограничного слоя значительно меньше расстояния до любой другой поверхности. Во *внутренней задаче* при установившемся течении действие сил вязкости проявляется во всем потоке между ограничивающими стенками. В этом случае, например, при движении в реакторе, пограничные слои на длине l гидродинамического начального участка смыкаются и устанавливается стабилизированный профиль распределения скорости.

$$\delta_0(x) = A \sqrt{\frac{vx}{u_\infty}} = \frac{Ax}{\sqrt{\text{Re}_x}}, \quad (2.29)$$

где Re_x — локальный критерий Рейнольдса, в котором за характерный размер принято расстояние от передней кромки пластины до рассматриваемой точки ($\text{Re}_x = u_\infty x / \nu$).

При ламинарном движении среды для плоской пластины коэффициент пропорциональности $A=5,6$, а для реактора проточного типа $A=2,44$, если для конца реактора значение δ_0 на порядок меньше радиуса реактора. Для вращающейся с угловой скоростью ω , рад/с, плоской пластины толщина динамического пограничного слоя не зависит от расстояния r от оси вращения

$$\delta_0 = A\sqrt{rv / r\omega} = A\sqrt{\nu / \omega}. \quad (2.30)$$

где $A \approx 3,6$.

Распределение компоненты скорости u в пограничном слое имеет практически линейный характер:

$$u = u(0) + [u_\infty - u(0)](y/\delta_0), \quad 0 \leq y \leq \delta_0. \quad (2.31)$$

В динамическом пограничном слое имеет место молекулярный механизм переноса импульса, а за его пределами — конвективный. В стационарных условиях эти потоки одинаковы.

Широко используется приближение, в котором коэффициент динамической вязкости принимается постоянным; такие среды называют *ньютоновскими*.

Коэффициент динамической вязкости η , Н·с/м, не зависит от давления. Для неполярного газа

$$\eta = 2,669 \cdot 10^{-8} \sqrt{MT / (\sigma^2 \omega_2)}. \quad (2.32)$$

Для полярного газа вместо ω_2 необходимо использовать $\omega_3 = \omega_2 + 0,2\delta^2/T^*$, δ — безразмерная табличная величина.

Если известна величина коэффициента динамической вязкости при $T_0 = 273$ К (η_0), то коэффициент динамической вязкости при температуре T может быть рассчитан по уравнению:

$$\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \sqrt{T / T_0}, \quad (2.33)$$

где C — постоянная Сезерленда, K , зависящая от рода газа. Коэффициент динамической вязкости газовой смеси приближенно может быть определен по уравнению

$$\eta_{\text{см}} = \frac{\sum y_i M_i}{\sum y_i M_i / \eta_i}, \quad (2.34)$$

где y — молярная доля компонента. Для более точного расчета $\eta_{\text{см}}$ нужно использовать уравнения (2.9) при замене λ на η .

Отношение коэффициента динамической вязкости к плотности газа ρ , для которой справедливо соотношение $\rho = \rho_0(T_0/T)(P/P_0)$, или смеси газов $\rho_{\text{см}} = \sum y_i M_i / V_0$, (V_0 — объем моля газа при нормальных условиях, $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$) есть коэффициент кинематической вязкости ν , $\text{м}^2/\text{с}$:

$$\nu = \eta / \rho = \nu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{2,5} \frac{P_0}{P}, \quad (2.35)$$

величина которого при увеличении давления уменьшается.

Реальные среды по своим свойствам близки к ньютоновской, и с учетом сил вязкости уравнение их движения для единицы объема имеет вид (уравнение Навье—Стокса):

$$\partial \mathbf{W} / \partial t + (\mathbf{W} \text{ grad}) \mathbf{W} = -(1/\rho) \text{ grad } P + \nu \nabla^2 \mathbf{W}. \quad (2.36)$$

Для газов, где механизм переноса всех трех величин — вещества, тепла и количества движения — одинаков и связан с тепловым движением молекул, все три коэффициента D , a , ν по численному значению одного порядка и равны произведению длины свободного пробега l на скорость теплового движения v молекул: $D \sim a \sim \nu \sim lv$. В случае жидкостей коэффициент кинематической вязкости может быть гораздо больше коэффициентов температуропроводности и, в особенности, диффузии.

При турбулентном движении¹ среды роль всех трех коэффициентов переноса играет так называемый коэффициент турбулентного обмена A . Беспорядочное турбулентное движение среды по-

¹ Турбулентным называют неупорядоченное нестационарное движение, в котором скорость в каждой точке непрерывно меняется во времени совершенно незакономерным образом.

добно беспорядочному тепловому движению молекул. Необходимо говорить при этом не о движении отдельных молекул, а о движении отдельных малых объемов среды, сохраняющих в течение некоторого времени свою индивидуальность. Если по аналогии с длиной свободного пробега ввести величину, связанную с масштабом турбулентности, — путь смещения l , а вместо средней квадратичной скорости движения молекул — среднюю скорость пульсаций v , то $A=lv$.

При движении среды вдоль твердой поверхности и протекании на ней химической реакции концентрация компонентов у поверхности может значительно отличаться от концентрации в объеме среды C_∞ — образуется *диффузионный пограничный слой* δ , в котором происходит существенное, близкое к линейному изменение концентрации от $C(0)$ у поверхности до C_∞ на внешней границе слоя. В условиях конвективной передачи образуется аналогичный *тепловой пограничный слой* δ_t , в котором температура изменяется от $T(0)$ у поверхности до T_∞ на внешней границе слоя. Все сказанное относится к внешней диффузионной или тепловой задаче.

Для *диффузионного пограничного* слоя компонента j при ламинарном течении среды имеем:

$$\delta_j(x) = A\delta_0(x)/Sc_j^{1/3}. \quad (2.37)$$

Величина коэффициента A , представляющего собой отношение численных коэффициентов в уравнениях для расчета δ к их величинам в уравнениях для расчета δ_0 , зависит от вида задачи.

В пределах диффузионного пограничного слоя осуществляется только молекулярный механизм диффузии компонентов в соответствии с первым законом Фика.

При продольном обтекании средой плоской пластины (внешняя задача) при $Re \leq 2100$ $A=3$, а вращающегося плоского диска — 1,6. При стабилизированном профиле скорости ($x \geq l$) толщину диффузионного слоя рассчитывают по уравнению

$$\delta = 0,94(vhx/\bar{u}_\infty)^{1/3}/Sc^{1/3}, \quad (2.38)$$

где h — расстояние от пластины до противоположной стенки по нормали; величина \bar{u}_∞ равна средней скорости

$$\bar{u} = \frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (2.39)$$

движения среды в реакторе и составляет 0,5 от максимальной скорости; ΔP — перепад давления на участке длиной l в реакторе радиусом R .

Проанализируем роль критерия Шмидта в процессах диффузии компонентов через диффузионный пограничный слой. Если в (2.37) $A/Sc^{1/3} < 1$, то в удаленной от поверхности части области молекулярного механизма переноса импульса еще происходит конвективный перенос компонента ($\delta < \delta_0$). Если $A/Sc^{1/3} > 1$, то в такой же части области конвективного механизма переноса импульса происходит молекулярный перенос компонента ($\delta > \delta_0$). Если $A/Sc^{1/3} \cong 1$, то $\delta \cong \delta_0$ и размеры областей молекулярных механизмов переноса импульса и компонента приблизительно одинаковы.

Для разбавленных парогазовых смесей хлоридов, хлористоводородных соединений и гидрида в водороде с инертным газом при температурах процесса $Sc_j = 1, 2—4$. При этом применимы приближения динамического и диффузионного пограничных слоев. С использованием уравнений (2.29) и (2.37) получаем для плоской пластины и реактора $A = 1, 36$ и $0, 54$ соответственно. Тогда толщина диффузионного слоя составляет $(1, 28—0, 86)\delta_0$ и $(0, 51—0, 34)\delta_0$, т. е. либо значения δ и δ_0 близки, либо δ в 2—3 раза меньше δ_0 .

С достаточной для расчетов степенью точности можно считать, что в пределах диффузионного слоя концентрация компонента изменяется линейно:

$$C_j = C_j(0) + [C_{j\infty} - C_j(0)]y/\delta, \quad 0 \leq y \leq \delta. \quad (2.40)$$

Тогда, принимая поток компонента к поверхности положительным [что имеет место при $C_{j\infty} > C_j(0)$] и используя закон Фика, имеем:

$$j_j = (D_j/\delta_j)[C_{j\infty} - C_j(0)]. \quad (2.41)$$

Следовательно, при обтекании средой плоской пластины плотность потока компонента к ней уменьшается пропорционально $x^{1/2}$ и возрастает пропорционально $u_\infty^{1/2}$.

Коэффициент массопередачи связан с толщиной диффузионного слоя уравнением

$$\beta_j(x) = D_j/\delta_j(x). \quad (2.42)$$

Для случая обтекания плоской пластины $\beta_j(x)$ является локальным коэффициентом массопередачи. Рассматриваемый случай можно охарактеризовать и средним коэффициентом массопередачи:

$$\bar{\beta}_j = (1/l) \int_0^l \beta_j(x) dx = \frac{2}{3} (D / \sqrt{v/u_\infty}) Sc_j^{1/3} / \sqrt{l}. \quad (2.43)$$

Уравнения для расчета коэффициента массопередачи часто записывают в критериальном виде. Так, для обтекания средой плоской пластины локальный критерий Шервуда

$$Sh_{xj} = \beta_j(x)x/D_j = (1/3) Re_x^{1/2} Sc_j^{1/3}, \quad (2.44)$$

Для вращающегося монокристалла радиусом R

$$Sh_j = 0,45 Ta^{1/2} Sc_j^{1/3}, \quad (2.45)$$

где $Ta = \omega_k R^2 / \nu$ — критерий Тейлора.

Для теплового пограничного слоя δ_T применимы уравнения (2.37), (2.38), (2.42)—(2.44) и (2.41) для расчета толщины теплового пограничного слоя, коэффициента теплопередачи и плотности теплового потока при замене критерия Шмидта на критерий Прандтля и Sc_j на T . Так как критерий Прандтля для газовых смесей незначительно отличается от единицы, для оценки толщины теплового пограничного слоя можно применить методику, рассмотренную при анализе диффузионного пограничного слоя.

Приведенное уравнение для расчета коэффициента теплопередачи α для случая обтекания плоской пластины с температурой $T(0)$ при $Pr \leq 0,6$:

$$Nu_x = 0,56 Re_x^{1/2} Pr^{1/2}. \quad (2.46)$$

Режимы и лимитирующая стадия гетерогенного химического процесса. Гетерогенные процессы многостадийны. Наибольшее число стадий имеют гетерогенные химические процессы. В случае, например, эпитаксии из ПГФ наблюдаются следующие стадии (рис. 2.3): 1) доставка реагентов (исходных компонентов) в зону реакции; 2) перенос ис-

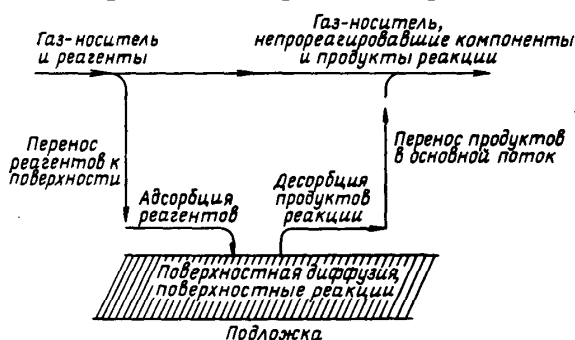


Рис. 2.3. Последовательность стадий при химическом осаждении слоя из ПГФ

сходящее число стадий имеют гетерогенные химические процессы. В случае, например, эпитаксии из ПГФ наблюдаются следующие стадии (рис. 2.3): 1) доставка реагентов (исходных компонентов) в зону реакции; 2) перенос ис-

ходных компонентов, а также продуктов их частичного взаимодействия в ПГФ к поверхности реакции; 3) адсорбция компонентов поверхностью; 4) поверхностная диффузия адсорбированных компонентов и химические реакции; 5) встраивание атомов в кристаллическую решетку после поверхностной их диффузии или образование зародышей новой фазы и их развитие; 6) десорбция продуктов реакции; 7) перенос десорбированных продуктов от поверхности в основной поток (зону реакции); 8) их удаление из зоны реакции.

Отдельные стадии (адсорбция, поверхностная диффузия, химические реакции и десорбция) часто трудно выявить экспериментально и разделить между собой. Поэтому при рассмотрении макрокинетики все эти стадии (3—6) рассматриваются как одна — *поверхностная*.

При достаточной температуре химические реакции могут протекать и в движущейся, чаще всего гомогенной, среде (парогазовой или жидкой) с образованием твердой фазы, осаждающейся на поверхность подложки в виде порошка, что, как правило, отрицательно влияет на качество осаждаемого слоя, ухудшая его морфологию.

При последовательно протекающих стадиях общая скорость обычно лимитируется скоростью самой медленно протекающей стадии. Другие стадии могли бы протекать с большей скоростью, но в стационарных условиях, которые обычно быстро устанавливаются, их скорость равна скорости лимитирующей стадии. Для ускорения процесса в целом необходимо выявить лимитирующую стадию и найти пути ее интенсификации. При этом произойдет смена лимитирующей стадии.

Если в какой-либо из последовательных стадий протекает ряд параллельных процессов, то скорость этой стадии будет определяться наиболее быстрым процессом.

Лимитирующая стадия оказывает влияние не только на кинетику процесса, но и на структуру нарастающей фазы. Так, если лимитирующими являются поверхностные процессы, то, например, при выращивании эпитаксиальных слоев заметно влияние ориентации поверхности подложки.

Режимы гетерогенного химического процесса. Рассмотрим наиболее простой случай, когда на поверхности твердого тела, состоящего из компонента B , протекает обратимая реакция $A^n + B^{mB} = AB^n$, в результате которой происходит травление поверхности. Пусть скорость процесса не лимитируется скоростью отвода про-

дукта реакции AB^n . Скорость подвода компонента A к поверхности, моль/(см²·с), зависит от коэффициента массопередачи β ; по закону Ньютона (2.12):

$$j = \beta [C_\infty - C(0)], \quad (2.47)$$

где C_∞ — концентрация компонента A в объеме ПГФ.

Скорость процесса на поверхности, моль/(см²·с), описывается уравнением первого порядка

$$j = K [C(0) - C^\circ], \quad (2.48)$$

где j — скорость убыли компонента A на единице поверхности; K — эффективная константа скорости поверхностных процессов; C° , $C(0)$ — равновесная концентрация компонента A и его концентрация у поверхности.

Очевидно, скорость процесса на поверхности равна нулю при равенстве концентраций компонента A у поверхности и равновесной.

В стационарном процессе скорости процессов на поверхности и подвода компонента к поверхности одинаковы. В противном случае на границе раздела происходило бы накопление или убыль компонентов, т. е. $\partial C / \partial t \neq 0$. Выражая концентрацию компонента A у поверхности совместным решением уравнений (2.47) и (2.48) и подставляя ее в (2.48), получаем уравнение скорости гетерогенного химического процесса:

$$j = (C_\infty - C^\circ) / (1/\beta + 1/K). \quad (2.49)$$

В последнем уравнении в числителе имеем движущую силу процесса, а в знаменателе — общее сопротивление, которое складывается из двух: диффузионного $1/\beta$ и кинетического (поверхностного) $1/K$ — закон аддитивности сопротивлений.

Рассмотрим предельные случаи. Пусть $\beta \ll K$, т. е. диффузионное сопротивление значительно больше поверхностного. При этом скорость процесса можно определить по уравнению

$$j = \beta (C_\infty - C^\circ). \quad (2.50)$$

В этом случае скорость гетерогенного процесса лимитируется скоростью диффузии компонента к поверхности, т.е. процесс протекает в диффузионном режиме. В диффузионном режиме кон-

центрация у поверхности равна равновесной: $C(0)=C^{\circ}$ [см. (2.50) и (2.47)].

Если $\beta \gg K$, т. е. кинетическое (поверхностное) сопротивление значительно больше диффузионного, то скорость процесса

$$j=K(C_{\infty}-C^{\circ}). \quad (2.51)$$

В этом случае скорость процесса лимитируется скоростью процесса на поверхности, т. е. процесс протекает в кинетическом режиме, а концентрация компонента у поверхности практически равна его концентрации в объеме ПГФ [$C(0)=C_{\infty}$] [см. (2.48)].

При сопоставимых величинах β и K имеет место диффузионно-кинетический (переходный) режим протекания гетерогенного химического процесса.

Лимитирующую стадию гетерогенного химического процесса с участием ПГФ можно выявить по экспериментальной температурной зависимости его скорости. В логарифмическом масштабе уравнение скорости гетерогенного процесса принимает вид:

$$\ln j = \ln K (\text{или } \ln \beta) + \ln(C_{\infty} - C^{\circ}). \quad (2.52)$$

Основной вклад в температурную зависимость скорости процесса вносят величины K и β .

Эффективная константа скорости поверхностных процессов, в которых чаще определяющее значение имеет химическая реакция, экспоненциально зависит от температуры (уравнение Аррениуса):

$$K = A \exp(-\Delta E/RT) \text{ или } \ln K = \ln A - (\Delta E/R)/T, \quad (2.53)$$

в котором A — предэкспоненциальный множитель; ΔE — кажущаяся энергия активации. Величина энергии активации химического процесса велика (более 80 кДж/моль). Поэтому для гетерогенного процесса, протекающего в кинетическом режиме, наблюдается сильная температурная зависимость его скорости. В координатах $\ln j - 1/T$ это практически прямая линия с большим углом наклона (область 2 на рис. 2.4), тангенс которого равен $\Delta E/R$. Для величины β , пропорциональной коэффициенту диффузии в ПГФ (в приближении диффузионного слоя $\beta = D/\delta$), величина кажущейся энергии активации соответствует энергии активации

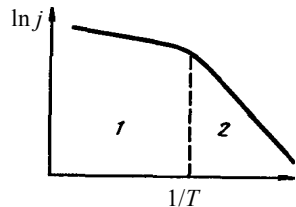


Рис. 2.4. Температурная зависимость скорости гетерогенного процесса

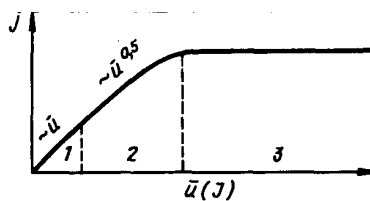


Рис. 2.5. Зависимость скорости гетерогенного процесса от скорости движения в реакторе (расхода) парогазовой смеси

молярного расхода $J = \bar{u} T_0 F_p / (V_0 T)$, моль/с, где V_0 — объем, занимаемый одним молекул при $T_0 = 273$ К, F_p — площадь сечения реактора] на скорость гетерогенного процесса j при постоянной температуре и концентрации компонентов в исходной ПГФ. Если величина \bar{u} влияет на скорость гетерогенного процесса (область 2 на рис. 2.5), то процесс протекает в диффузионном режиме, если не влияет (область 3 на рис. 2.5) — то в кинетическом режиме. Это объясняется тем, что в (2.49) и (2.50) только коэффициент массопередачи β зависит от скорости движения парогазовой смеси — возрастает пропорционально $u_\infty^{1/2}$. Если процесс первоначально протекал в диффузионном режиме, то по мере увеличения \bar{u} скорость такого процесса возрастает и происходит смена лимитирующей стадии, т.е. лимитирующей становится кинетика поверхностных (чаще всего химических) процессов.

На границе диффузионного и кинетического режимов в узком интервале изменения скорости движения ПГФ наблюдается переходный режим; при этом диффузионное и кинетическое сопротивления соизмеримы.

В гетерогенных химических процессах существует также режим, когда весь поток компонента j (J_j , моль/с), подаваемый на вход реактора, поступает на поверхность реакции F , а реакция успевает протекать до состояния равновесия. Такой режим называют *квазиравновесным*. Он может наблюдаться только при малой скорости входного потока (область 1 на рис. 2.5). Плотность потока компонента j к поверхности реакции при этом равна

$$j_j = J_j / F \quad (2.54)$$

и пропорциональна скорости движения парогазовой смеси. Если компонент j реагирует на поверхности с другим поступающим к ней

диффузии и значительно меньше (2—8 кДж/моль). Поэтому скорость процесса, протекающего в диффузионном режиме, значительно слабее зависит от температуры, чем в кинетическом (область 1 на рис. 2.4).

Лимитирующую стадию возможно выявить исследованием влияния скорости прохождения парогазовой смеси $u_\infty = \bar{u}$ [или ее молярного расхода $J = \bar{u} T_0 F_p / (V_0 T)$, моль/с, где V_0 — объем, занимаемый одним молекул при $T_0 = 273$ К, F_p — площадь сечения реактора] на скорость гетерогенного процесса j при постоянной температуре и концентрации компонентов в исходной ПГФ.

Если величина \bar{u} влияет на скорость гетерогенного процесса (область 2 на рис. 2.5), то процесс протекает в диффузионном режиме, если не влияет (область 3 на рис. 2.5) — то в кинетическом режиме. Это объясняется тем, что в (2.49) и (2.50) только коэффициент массопередачи β зависит от скорости движения парогазовой смеси — возрастает пропорционально $u_\infty^{1/2}$. Если процесс первоначально протекал в диффузионном режиме, то по мере увеличения \bar{u} скорость такого процесса возрастает и происходит смена лимитирующей стадии, т.е. лимитирующей становится кинетика поверхностных (чаще всего химических) процессов.

На границе диффузионного и кинетического режимов в узком интервале изменения скорости движения ПГФ наблюдается переходный режим; при этом диффузионное и кинетическое сопротивления соизмеримы.

В гетерогенных химических процессах существует также режим, когда весь поток компонента j (J_j , моль/с), подаваемый на вход реактора, поступает на поверхность реакции F , а реакция успевает протекать до состояния равновесия. Такой режим называют *квазиравновесным*. Он может наблюдаться только при малой скорости входного потока (область 1 на рис. 2.5). Плотность потока компонента j к поверхности реакции при этом равна

$$j_j = J_j / F \quad (2.54)$$

и пропорциональна скорости движения парогазовой смеси. Если компонент j реагирует на поверхности с другим поступающим к ней

компонентом с образованием элемента i , образующего на поверхности твердую фазу, то плотность потока конденсирующегося элемента рассчитывают по уравнению

$$j_i = v_{ij} J_j \beta^\circ / F, \quad (2.55)$$

где v_{ij} — число молей (атомов) элемента i в моле (молекуле) компонента j ; β° — *равновесный выход (извлечение) элемента*, определяемый как отношение суммы изменения числа молей (атомов) конденсированной фазы и числа молей (атомов), находящихся в виде атомов и простых молекул в компонентах ПГФ, к исходному числу молей (атомов) элемента в ПГФ. С использованием равновесных парциальных давлений p_j° ПГФ и числа молей (атомов) элемента i в исходном соединении $v_{i\text{исх}}$

$$\beta^\circ = 1 - g = 1 - \sum_{j=1}^l v_{ij} p_j^\circ / v_{i\text{исх}} p_{i\text{исх}}^\circ, \quad (2.56)$$

где g — доля несконденсировавшихся молей (атомов) элемента.

С увеличением расхода (скорости) подаваемого на вход реактора компонента j квазиравновесный режим сохраняется до тех пор, пока не начинает выполняться неравенство $j_j < J_j / F$. При этом скорость гетерогенного химического процесса начинает лимитироваться скоростью диффузии компонента j к поверхности, и процесс переходит в диффузионный режим, когда j_j пропорциональна скорости движения парогазовой смеси в степени 0,5 [см. (2.50), (2.42), (2.37)].

Плотность потока элемента, осаждающегося на поверхности площадью F в диффузионном режиме, можно также выразить через выход элемента β и входной поток J_j следующим образом:

$$j_i = v_{ij} J_j \beta / F, \quad (2.57)$$

Из сравнения (2.56) с (2.55) следует, что в диффузионном режиме плотность потока исходного компонента на поверхность в β° / β раз меньше плотности потока в предположении квазиравновесного режима.

При дальнейшем увеличении скорости подачи парогазовой смеси происходит переход от диффузионного режима к кинетическому (см. рис. 2.5), когда скорость гетерогенного процесса лимитируется скоростью поверхностных процессов — адсорбции, десорбции и, чаще всего, химической реакции. Скорость процесса при этом

описывается уравнением, в котором концентрации реагирующих на поверхности компонентов 1 и 2 равны концентрациям во входном потоке (математическая модель процесса):

$$j_i = K(p_{\text{исх.1}})^a (p_{\text{исх.2}})^b. \quad (2.58)$$

Гетерогенный химический процесс, протекающий в диффузионном режиме. Если на границе поверхности с движущейся средой в диффузионном режиме при $T = \text{const}$ протекает необратимая гетерогенная реакция с участием нескольких исходных компонентов (A_1, A_2, \dots, A_n), то для протекания реакции в стационарных условиях достаточно, чтобы между плотностями потоков компонентов ПГФ (j_1, j_2, \dots, j_n) и стехиометрическими коэффициентами (a_1, a_2, \dots, a_n) выполнялось условие стехиометрии потоков:

$$j_1/a_1 = j_2/a_2 = \dots = j_n/a_n. \quad (2.59)$$

Поток любого компонента определяется по уравнению (2.58). При движении парогазовой смеси вдоль плоской пластины коэффициент массопередачи β_j можно выразить из уравнений (2.42) и (2.37). Так как $Sc_j = \nu/D_j$, то уравнение плотности потока компонента запишется в виде

$$j_j = 0,33 u_\infty^{1/2} \nu^{1/6} D_j^{2/3} [C_{j\infty} - C_j(0)]. \quad (2.60)$$

Из входящих в (2.60) величин только коэффициент диффузии характеризует свойство компонента j . Все остальные величины относятся к среде в целом. Условие стехиометрии потоков можно записать в виде

$$(D_1^{2/3}/a_1)[C_{1\infty} - C_1(0)] = (D_2^{2/3}/a_2)[C_{2\infty} - C_2(0)] = \dots = (D_n^{2/3}/a_n)[C_{n\infty} - C_n(0)]. \quad (2.61)$$

Один из компонентов, скорость поступления которого к поверхности наименьшая, будет полностью расходоваться в необратимой реакции и его концентрация на поверхности будет равна нулю. Этот компонент называют *лимитирующим*.

Для лимитирующего компонента величина $(D_l^{2/3}/a_l)C_{l\infty}$ имеет минимальное значение. До установления стационарного состояния любой другой компонент будет накапливаться у поверхности до такой концентрации $C_j(0)$, пока не станет выполняться условие

$$(D_j^{2/3}/a_j)[C_{j\infty} - C_j(0)] = (D_l^{2/3}/a_l)C_{l\infty}. \quad (2.62)$$

После этого процесс в целом становится стационарным.

Таким образом, именно лимитирующий компонент определяет скорость устанавливающегося стационарного процесса.

Скорость обратимой гетерогенной реакции, протекающей в стационарных условиях, так же как и скорость необратимой реакции, определяется скоростью подвода (или отвода) лимитирующего компонента ($j_{л}$), концентрация которого на поверхности равна равновесной. В случае лимитирующего подводимого компонента (исходного компонента реакции):

$$j_{л} = (D_{л}/\delta_{л})(C_{л\infty} - C_{л}^{\circ}). \quad (2.63)$$

Плотность потока любого другого компонента в установившемся процессе

$$j_j = (a_j/a_{л})j_{л}. \quad (2.64)$$

Расчет скорости процесса, протекающего в многокомпонентной системе. В практике часто встречаются случаи, когда при подаче в реактор проточного типа одного или более компонентов для получения конденсированной фазы в объеме реактора при изотермических условиях в результате гомогенных реакций образуется ряд компонентов, содержащих элемент, который должен образовывать эту конденсированную фазу. Примем для простоты рассмотрения, что в конденсированной фазе находится один элемент i . Пусть процесс протекает в диффузионном режиме доставки компонентов ПГФ к поверхности, на которой протекают гетерогенные химические реакции с образованием элемента i , и при этом можно использовать приближение диффузионного пограничного слоя. Тогда плотность потока элемента, переходящего в твердую фазу из компонента j , описывается [см. (2.50) и (2.42) с учетом того, что $C_j = p_j/RT$] уравнением

$$j_{ij} = \frac{v_{ij} D_j}{\delta_j RT} (p_{j\infty} - p_j^{\circ}), \quad (2.65)$$

где $p_{j\infty}$ — парциальное давление компонента j в объеме ПГФ за пределами диффузионного слоя; p_j° — равновесное парциальное давление этого же компонента при температуре процесса.

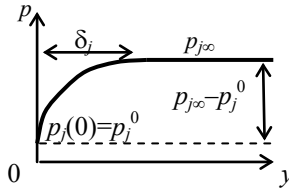


Рис. 2.6. Изменение парциального давления компонента у поверхности подложки

Суммируя уравнения типа (2.65) по всем содержащим элемент i компонентам, поступающим к поверхности реакции, получаем выражение для расчета общей плотности потока элемента, переходящего в твердую фазу:

$$j_i = \sum \frac{v_{ij} D_j}{\delta_j RT} (p_{j\infty} - p_j^0) = \sum v_{ij} \beta_j (p_{j\infty} - p_j^0), \quad (2.66)$$

где $\beta_j = D_j / (\delta_j RT)$ — коэффициент массопередачи для компонента j .

Чаще всего процесс, протекающий в этом режиме, рассматривается в приближении диффузионного пограничного слоя. Изменение парциального давления компонента в объеме ПГФ в зависимости от расстояния от подложки в этом приближении схематически представлено на рис. 2.6. Однако следует отметить, что использовать данное приближение можно в том случае, если рассчитанная по (2.38) толщина диффузионного слоя меньше расстояния от подложки до внутренней поверхности реактора.

Если допустить равенство коэффициентов диффузии всех содержащих элемент i компонентов, что дает одинаковое значение толщины диффузионного слоя для всех компонентов [см. (2.37) с учетом равенства $Sc_j = \nu / D_j$, где ν — коэффициент кинематической вязкости парогазовой смеси], уравнение (2.66) можно представить в упрощенном виде:

$$j_i = \frac{D}{\delta RT} (\sum v_{ij} p_{j\infty} - \sum v_{ij} p_j^0) = \beta (\sum v_{ij} p_{j\infty} - \sum v_{ij} p_j^0). \quad (2.67)$$

Для обеспечения одинаковой скорости конденсации по всей поверхности величина диффузионного пограничного слоя вдоль поверхности конденсации $\delta(x)$ должна быть неизменной. Из (2.29) сле-

дует, что это возможно при выполнении условия $u_{\infty}/x = \text{const}$, т. е. при увеличении скорости движения парогазовой смеси с увеличением расстояния x от начала подложкодержателя (например, за счет уменьшения сечения зазора подложкодержатель—внутренняя поверхность реактора).

При небольшой скорости движения парогазовой смеси по мере её движения и обеднения исходным, содержащим элемент, компонентом значение p_j будет уменьшаться, что приведет к еще более сильной зависимости (уменьшению) плотности потока компонента к поверхности от значения координаты x .

Расчет скорости гетерогенного химического процесса в многокомпонентной системе принято проводить последовательно в двух приближениях.

В первом приближении принимается, что в системе протекают только гомогенные реакции (конденсации не происходит) и при этом достигается равновесие в ПГФ. В результате расчета в первом приближении получают равновесные парциальные давления компонентов $p_{j\infty}^{\circ}$.

Во втором приближении учитывается образование твердой фазы, в результате чего достигается равновесное парциальное давление компонентов p_j° . Возникающее пересыщение компонентов в ПГФ, равное $p_{j\infty}^{\circ} - p_j^{\circ}$, снимается за счет конденсации.

При использовании такой методики расчета уравнение (2.54) записывают в виде

$$j_i = \sum \frac{v_{ij} D_j}{\delta_j RT} (p_{j\infty}^{\circ} - p_j^{\circ}) \quad (2.68)$$

и используют для расчета процесса в диффузионном режиме.

Обычно исходная парогазовая смесь, поступающая на вход реактора проточного типа, и, следовательно, парогазовая смесь в объеме реактора при протекании как гомогенных, так и гетерогенных реакций сильно разбавлены газом-носителем. Поэтому величина коэффициента кинематической вязкости парогазовой смеси может быть принята равной величине этого коэффициента для газаносителя. Кроме того, *сильное разбавление не вносит изменения в общий объем парогазовой смеси при протекании в системе гомогенных и гетерогенных реакций и его можно считать постоянным*. Поэтому при достижении системой равновесия $V^{\circ} = V^{\text{мкс}}$ и, следова-

тельно, при расчете в первом приближении (гомогенный процесс) из условия $V^\circ \sum v_{ij} p_{j^\circ} = V^{\text{исх}} \sum v_{ij} p_{\text{исх},j}^\circ$ уравнение для упрощенного расчета (2.67) записывают в виде

$$j_i = \frac{D}{\delta R T} \left(\sum v_{ij} p_{\text{исх},j} - \sum v_{ij} p_j^\circ \right). \quad (2.69)$$

Величины $p_{\text{исх},j}$ всегда заданы.

Скорость роста слоя, мкм/мин, рассчитывается по уравнению

$$w_p = 6 \cdot 10^5 \frac{M^{\text{TB}}}{\rho^{\text{TB}}} j_i, \quad (2.70)$$

где M^{TB} , ρ^{TB} — молекулярная масса, г/моль, и плотность, г/см³, конденсирующегося вещества.

При движении парогазовой смеси в реакторе происходит ее нагрев за счет теплоотдачи от подложкодержателя. При этом у поверхности подложки возникает отрицательный градиент температуры, который в приближении теплового пограничного слоя δ_T можно считать постоянным, а изменение температуры — подчиняющимся линейному закону:

$$T = T(0) + \frac{T_\infty - T(0)}{\delta_T} y, \quad (2.71)$$

где T_∞ и $T(0)$ — значения температуры в объеме ПГФ и у поверхности подложки; $T_\infty - T(0) = \Delta T = (dT/dy)\delta_T$; $\Delta T < 0$.

Расчеты показывают, что $\delta_i \approx \delta_j$.

Градиент температуры у поверхности подложки приводит к возникновению термодиффузионного потока, с учетом которого плотность потока элемента, переходящего в эпитаксиальный слой с компонентом j , при малых концентрациях (до 2—3 %) компонентов в парогазовой смеси

$$j_i = v_{ij} \frac{D_j}{RT} \left(\frac{dp_j}{dy} + \alpha_{Tj} \frac{p_j}{T} \frac{dT}{dy} \right), \quad (2.72)$$

где α_{Tj} — термодиффузионная постоянная.

Интегрирование уравнения (2.72) при линейном изменении в пределах слоя δ_j парциального давления компонента p_j и температуры T с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии и суммирование по всем компонентам дает уравнение

$$j_i = \sum v_{ij} \beta'_j p_{j\infty}^\circ - \sum v_{ij} \beta''_j p_j^\circ, \quad (2.73)$$

в котором

$$\beta'_j = \frac{D_{0j} \Delta T}{\delta_j R T_0^{1,75}} (\alpha_{Tj} + 0,25) \frac{T_\infty^{\alpha_{Tj}}}{T_\infty^{\alpha_{Tj}+0,25} - T(0)^{\alpha_{Tj}+0,25}},$$

$$\beta''_j = \frac{D_{0j} \Delta T}{\delta_j R T_0^{1,75}} (\alpha_{Tj} + 0,25) \frac{T(0)^{\alpha_{Tj}}}{T_\infty^{\alpha_{Tj}+0,25} - T(0)^{\alpha_{Tj}+0,25}}.$$

Если не учитывать термодиффузию, т. е. принять $\alpha_{Tj}=0$, уравнение (2.73) принимает вид

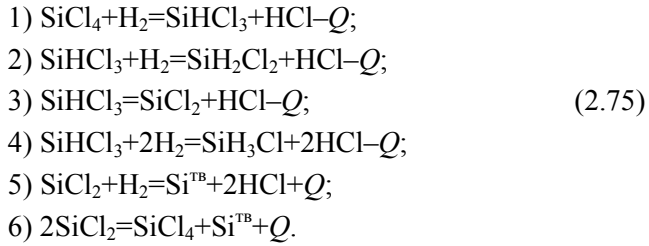
$$j_j = \frac{0,25 \Delta T / R T_0^{1,75}}{T_\infty^{0,25} - T(0)^{0,25}} \sum \frac{v_{ij} D_{0j}}{\delta_j} (p_{j\infty}^\circ - p_j^\circ). \quad (2.74)$$

и описывает процесс, в котором учитывается только температурная зависимость коэффициента диффузии.

Расчет состава ПГФ при газофазной эпитаксии кремния в реакторе проточного типа. Для расчета скорости химического осаждения материала из ПГФ необходимо знать равновесные парциальные давления компонентов. При этом *гетерогенный процесс можно рассматривать протекающим в двух последовательных приближениях*. В первом приближении принимается, что в системе протекают только гомогенные реакции и при этом достигается равновесие в ПГФ, характеризуемое равновесными парциальными давлениями компонентов $p_{j\infty}^\circ$ и гипотетическим равновесным парциальным давлением элемента осаждаемого вещества (например, кремния $p_{Si\infty}^\circ$). Во втором приближении пересыщение, равное $p_{Si\infty}^\circ - p_{(Si)}^\circ$, снимается за счет конденсации этого элемента, в результате чего в системе достигается равновесное парциальное давление элемента $p_{(Si)}^\circ$.

Для расчета давлений в гомогенном и гетерогенном процессах необходимо исходя из уравнений независимых реакций сформировать систему уравнений закона действующих масс, отражающих влияние температуры на равновесное состояние системы, и материального баланса — влияние исходного состава и давления.

Например, при получении кремния водородным восстановлением из тетрахлорида кремния могут протекать следующие реакции:



Только первые пять реакций являются *независимыми* (число независимых реакций равно разности между числами компонентов и образующих их элементов); реакция диспропорционирования дихлорида кремния может быть получена линейной комбинацией трех предыдущих (вычитанием из пятой реакции первой и третьей).

Уравнения закона действующих масс независимых реакций имеют вид:

$$\begin{aligned}
K_{p1} &= \frac{p_2^{\circ} p_7^{\circ}}{p_1^{\circ} p_6^{\circ}}; \quad K_{p2} = \frac{p_3^{\circ} p_7^{\circ}}{p_2^{\circ} p_6^{\circ}}; \quad K_{p3} = \frac{p_5^{\circ} p_7^{\circ}}{p_2^{\circ}}; \\
K_{p4} &= \frac{p_4^{\circ} (p_7^{\circ})^2}{p_2^{\circ} (p_6^{\circ})^2}; \quad K_{p5} = \frac{(p_7^{\circ})^2}{p_5^{\circ} p_6^{\circ}},
\end{aligned} \tag{2.76}$$

где p_j° — равновесные парциальные давления компонентов: 1 — SiCl_4 , 2 — SiHCl_3 , 3 — SiH_2Cl_2 , 4 — SiH_3Cl , 5 — SiCl_2 , 6 — H_2 , 7 — HCl , 8 — Si^{TB} . При записи последнего уравнения учтено, что активность чистого кремния равна единице.

Уравнение материального баланса для неконденсирующихся атомов (неизменное отношение гипотетических давлений атомов, равное произведению числа молей (атомов) рассматриваемого сорта атомов в компоненте на парциальное давление компонента в ПГФ) имеет вид

$$\begin{aligned}
\zeta_1 &= \frac{\tilde{p}_{\text{исх. Cl}}}{\tilde{p}_{\text{исх. H}}} = \frac{4p_{\text{исх. SiCl}_4}}{2p_{\text{исх. H}_2}} = \frac{2J_{\text{SiCl}_4}}{J_{\text{H}_2}} = \frac{2\theta}{1-\theta} \approx \\
&\approx \frac{\tilde{p}_{\text{Cl}}^{\circ}}{\tilde{p}_{\text{H}}^{\circ}} = \frac{4p_1^{\circ} + 3p_2^{\circ} + 2p_3^{\circ} + p_4^{\circ} + 2p_5^{\circ} + p_7^{\circ}}{p_2^{\circ} + 2p_3^{\circ} + 3p_4^{\circ} + 2p_6^{\circ} + p_7^{\circ}},
\end{aligned} \tag{2.77}$$

Где $p_{\text{исх. } j}$ — парциальные давления компонентов в исходной парогазовой смеси; $\tilde{p}_{\text{исх. } i}^{\circ}$, \tilde{p}_i° — гипотетические парциальные давления

атомов в исходной и равновесной парогазовой смеси; J_{SiCl_4} , J_{H_2} — расходы тетрахлорида кремния и водорода, моль/с; θ — доля SiCl_4 в подаваемой в реактор парогазовой смеси.

Так как процесс осуществляется в проточном реакторе и газодинамические потери давления малы, расчет надо проводить для *изобарической системы* при неизменном суммарном давлении P компонентов ПГФ:

$$\sum p_j^{\circ} = 1. \quad (2.78)$$

Давление насыщенного пара кремния $p^{\circ}_{(\text{Si})}$ при температуре восстановления очень мало, поэтому компонент Si^{II} можно не учитывать.

Система (2.76) логарифмированием сводится к системе пяти линейных уравнений с семью неизвестными. Положив равновесные давления p_1° , p_6° исходных компонентов известными, получим:

$$\begin{aligned} p_2^{\circ} &= K_{p1} / \sqrt[4]{K_{p1}K_{p3}K_{p5}} \cdot (p_1^{\circ})^{3/4} (p_6^{\circ})^{1/2} = A_2 (p_1^{\circ})^{3/4} (p_6^{\circ})^{1/2}; \\ p_3^{\circ} &= K_{p2} \sqrt{K_{p1} / K_{p3}K_{p5}} (p_1^{\circ})^{1/2} p_6^{\circ} = A_3 (p_1^{\circ})^{1/2} p_6^{\circ}; \\ p_4^{\circ} &= (K_{p4} / K_{p3}K_{p5}) \sqrt[4]{K_{p1}K_{p3}K_{p5}} (p_1^{\circ})^{1/4} (p_6^{\circ})^{3/2} = A_4 (p_1^{\circ})^{1/4} (p_6^{\circ})^{3/2}; \\ p_5^{\circ} &= \sqrt{K_{p1}K_{p3} / K_{p5}} (p_1^{\circ})^{1/2} = A_5 (p_1^{\circ})^{1/2}; \\ p_7^{\circ} &= \sqrt[4]{K_{p1}K_{p3}K_{p5}} p_1^{\circ} (p_6^{\circ})^{1/2} = A_7 p_1^{\circ} (p_6^{\circ})^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Подставляя выражения для p_1° — p_5° , p_7° в уравнения (2.77) и (2.78), получаем уравнения для нахождения p_6° и p_1° :

$$\sqrt{p_6^{\circ}} = (b + \sqrt{b^2 + ac}) / a; \quad (2.80)$$

$$\sqrt{p_1^{\circ}} = \frac{P - p_6^{\circ}}{A_5 + A_3 p_6^{\circ} + (1 + A_7 \sqrt{p_6^{\circ}}) \sqrt{p_1^{\circ}} + \sqrt{p_6^{\circ}} (A_2 + A_4 p_6^{\circ} / \sqrt{p_1^{\circ}}) (p_1^{\circ})^{1/4}}, \quad (2.81)$$

где

$$a = 1 - \frac{2\theta}{1-\theta} - \left(1 + \frac{2\theta}{1-\theta}\right) A_3 \sqrt{p_1^0} > 0;$$

$$b = \left[\left(1 + \frac{2\theta}{1-\theta} A_2\right) \frac{1}{(p_1^0)^{1/4}} + \frac{2\theta}{1-\theta} A_7 \right] p_1^0;$$

$$c = \left(1 - 3 \frac{2\theta}{1-\theta}\right) P + \left(1 + 3 \frac{2\theta}{1-\theta}\right) A_5 \sqrt{p_1^0} + 3 \left(1 - \frac{2\theta}{1-\theta}\right) p_1^0.$$

Таким образом, p_1^0 находится из решения трансцендентного уравнения (2.81) подстановкой вместо $(p_6^0)^{1/2}$ уравнения (2.80). Затем по уравнению (2.80) рассчитывается значение p_6^0 , после чего легко рассчитать величины давлений p_2^0 — p_5^0, p_7^0 .

Для расчета гомогенного процесса необходимо в пятом уравнении (2.75) вместо Si^{TB} записать Si и пятое уравнение (2.75) закона действующих масс примет вид

$$K_{p5} = (p_{7\infty}^0)^2 p_{8\infty}^0 / p_{5\infty}^0 p_{6\infty}^0. \quad (2.82)$$

Так как теперь имеется три типа неконденсирующихся атомов, добавим к имеющемуся уравнению материального баланса (2.78) второе в виде

$$\zeta_2 = \frac{\tilde{p}_{\text{исх. Si}}}{\tilde{p}_{\text{исх. H}}} = \frac{P_{\text{исх. SiCl}_4}}{2 p_{\text{исх. H}_2}} = \frac{J_{\text{SiCl}_4}}{2 J_{\text{H}_2}} = \frac{\theta}{2(1-\theta)} \approx$$

$$\approx \frac{\tilde{p}_{\text{Si}}^0}{\tilde{p}_{\text{H}}^0} = \frac{p_{1\infty}^0 + p_{2\infty}^0 + p_{3\infty}^0 + p_{4\infty}^0 + p_{5\infty}^0 + p_{8\infty}^0}{p_{2\infty}^0 + 2 p_{3\infty}^0 + 3 p_{4\infty}^0 + 2 p_{6\infty}^0 + p_{7\infty}^0}. \quad (2.83)$$

В уравнение (2.78) добавится еще одно слагаемое $p_{8\infty}^0$.

Восемь неизвестных величин p_j^0 находятся совместным решением первых четырех уравнений (2.75) при замене p_j^0 на $p_{j\infty}^0$ и уравнений (2.77), (2.78), (2.82), (2.83).

При этом для нахождения давлений $p_{1\infty}^0$ — $p_{7\infty}^0$ справедливы уравнения (2.79) — (2.81) с заменой K_{p5} на $K_{p5} / p_{8\infty}^0$ и P на $1 - p_{8\infty}^0$. В соответствии с (2.82) и (2.83)

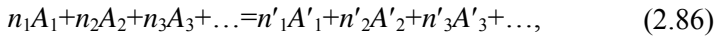
$$p_{8\infty}^0 = 2 \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) p_{7\infty}^0 + \left(\frac{2}{\theta} - 1 \right) p_{6\infty}^0 + 2 p_{4\infty}^0 + p_{3\infty}^0 - p_{1\infty}^0 - \left(\frac{2}{\theta} - 3 \right). \quad (2.84)$$

Расчет констант равновесия. Величину константы равновесия K_p рассчитывают по уравнению

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT), \quad (2.85)$$

где ΔG_T° — изменение энергии Гиббса при температуре процесса, $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$; ΔH_T° и ΔS_T° — изменения энтальпии и энтропии системы. Величины последних при разных значениях температуры могут быть рассчитаны по справочным термодинамическим данным.

Для химической реакции



где n_j , n'_j — стехиометрический коэффициент при реагирующем (начальном) A_j или образующемся (конечном) A'_j компоненте,

$$\Delta H_T^\circ = \sum n'_j H'_j - \sum n_j H_j,$$

$$\Delta S_T^\circ = \sum n'_j S'_j - \sum n_j S_j.$$

Если величины ΔH_T° и ΔS_T° представить как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta(H_T^\circ - H_{T_0}^\circ),$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{T_0}^\circ + \Delta(S_T^\circ - S_{T_0}^\circ),$$

то расчет константы равновесия можно выполнить с помощью уравнений, выражающих температурные зависимости теплоемкостей $c_p(T)$ компонентов реакции.

Зависимость $c_p(T)$ принято выражать в виде степенного ряда

$$c_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad \text{или} \quad c_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2.$$

Изменение теплоемкости системы в результате реакции определяется равенством

$$\Delta c_p(T) = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2},$$

где Δa_i представляют собой алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой степени T в выражениях $c_p(T)$ начальных веществ и конечных продуктов реакции (2.86),

$$\Delta a_i = \sum n'_j a'_{j,i} - \sum n_j a_{j,i}.$$

Тогда зависимость $\ln K_p(T)$ может быть записана в виде

$$R \ln K_p(T) = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} + \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2},$$

(2.87)

где

$$M_0 = \int_{298}^T T^{-2} \left(\int_{298}^T dT \right) dT = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1;$$

$$M_i = \int_{298}^T T^{-2} \left(\int_{298}^T T^i dT \right) dT = \frac{T^i}{i(i+1)} + \frac{298,15^{i+1}}{(i+1)T} - \frac{298,15^i}{i}.$$

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой процесс эпитаксиального осаждения кремния?
2. В чем заключается сущность хлоридного и силанового способов осаждения слоев кремния?
3. Поясните температурную зависимость скорости роста эпитаксиального слоя кремния из ПГФ.
4. Каким способом осуществляется управление процессами осаждения слоев кремния?
5. Что представляют собой динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои?
6. В каких случаях справедливо приближение динамического пограничного слоя? Диффузионного и теплового пограничных слоев?
7. В каком случае имеет место внешняя гидродинамическая задача?
8. Охарактеризуйте известные вам критерии подобия? Для чего они предназначены?
9. Что такое квазиравновесный, диффузионный и кинетический режимы процесса? Как их можно выявить?
10. Что представляет собой константа равновесия химической реакции?
11. Что понимают под энергией Гиббса, энтальпией и энтропией системы?

3. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Ректификация — многократное повторение процессов испарения и конденсации — широко применяется для получения высокочистых соединений элементов (галогенидов, гидридов) и элементов, имеющих невысокие температуры кипения и плавления и достаточно большой интервал жидкого состояния. Эти высокочистые вещества используются для получения эпитаксиальных слоев и пленок элементарных полупроводников и металлов, полупроводниковых соединений и твердых растворов на их основе.

Схема установки и материальные потоки при непрерывной ректификации показаны на рис. 3.1. Установка состоит из куба-испарителя 1, собственно ректификационной колонны, разделяемой местом загрузки (J_3 — поток загрузки) на укрепляющую 3 и исчерпывающую 2 части, и конденсатора 4. Разделение компонентов в колонне происходит за счет конвективных процессов диффузии и термокинетики между движущейся вниз жидкостью и поднимающимся вверх паром. Пар образуется при кипении жидкости в кубе колонны. Поток пара обозначен на схеме через J_n . Из колонны пар поступает в конденсатор, где происходит полная его конденсация. Часть образующейся при этом жидкости возвращается в колонну, образуя *флегму* верхней части колонны (поток флегмы J_ϕ).

Рассмотрим разделение в процессе раствора, состоящего из компонентов *A* и *B*, непрерывно загружаемого в колонну. В нижней части колонны в результате обмена движущихся фаз компонентами по мере продвижения жидкости происходит уменьшение (исчерпывание) в ней концентрации низкокипящего (имеющего более низкую температуру кипения) компонента *B* по сравнению с концентрацией его в загрузке (x_3). В верхней части колонны пар, поднимаясь вверх, в результате указанных процессов обогащается (укрепляется) низкокипящим компонентом *B* по сравнению с загрузкой.

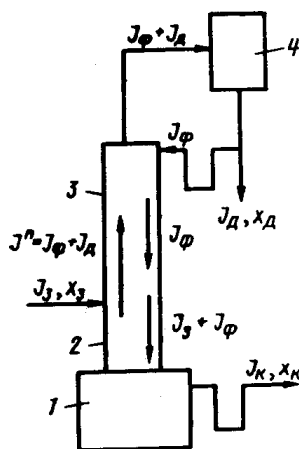


Рис. 3.1. Схема непрерывного процесса ректификации:

- 1 — куб-испаритель;
- 2, 3 — нижняя и верхняя части колонны;
- 4 — конденсатор

Из колонны непрерывно выводятся два продукта: вверху колонны — часть конденсата, называемая *дистиллятом*, и внизу из куба — *кубовая жидкость*. Их потоки обозначены как J_d и J_k соответственно. Наибольшая концентрация низкокипящего компонента получается в дистилляте (x_d), наименьшая в кубовой жидкости (x_k). В непрерывном процессе в установившемся (стационарном) режиме работы колонны концентрации всех компонентов и потоки в любом сечении колонны не меняются со временем.

Уравнения *общего материального баланса* процесса и *баланса компонента* имеют вид:

$$J_3 = J_d + J_k; \quad (3.1)$$

$$J_3 x_3 = J_d x_d + J_k x_k, \quad (3.2)$$

где J — потоки, кмоль/с; x — молярная доля низкокипящего примесного компонента в жидкой фазе; подстрочные индексы «з», «д» и «к» обозначают загрузку, дистиллят и кубовую жидкость соответственно.

Равновесие между жидкостью и паром определяется величиной *равновесного коэффициента распределения* K° и в области малых концентраций примесного компонента описывается уравнением

$$y^\circ = K^\circ x; \quad K^\circ = \text{const} \quad (3.3)$$

(y — молярная доля примесного компонента в паровой фазе).

Равновесный коэффициент распределения примесного компонента В может быть рассчитан по данным о давлениях насыщенного пара этого компонента ($p_{(B)}^\circ$) и второго компонента раствора — компонента А ($p_{(A)}^\circ$), значениям коэффициента активности компонентов раствора (γ_B^* и γ_A^*) и равновесных парциальных давлениях компонентов (p_B° и p_A°) над раствором. Уравнение для его расчета можно записать в виде:

$$K_B^\circ = \frac{y^\circ}{x} = \frac{p_{(B)}^\circ}{p_A^\circ + p_B^\circ} \gamma_B^*, \quad (3.4)$$

где x , y° — молярные доли компонента В в равновесных жидкой и паровой фазах.

Значения $p_{(B)}^\circ$, p_A° и p_B° рассчитывают для температуры фазового перехода. При записи уравнения (3.1) допущено, что паровая

фаза является идеальной: $\gamma_B^{\text{н}}=1$. Температурная зависимость давления, Па, насыщенного пара элемента j может быть записана в виде

$$\lg p_{(j)}^{\circ} = a_j - b_j T^{-1}. \quad (3.5)$$

Равновесные парциальные давления компонентов, входящие в уравнение (3.4), рассчитывают по уравнению

$$p_j^{\circ} = p_{(j)}^{\circ} x_j \gamma_A^{\text{ж}}. \quad (3.6)$$

В области малых концентраций примесного компонента B , когда $p_A^{\circ} \gg p_B^{\circ}$, $\gamma_A^{\text{ж}}=1$ и величина p_A° практически равна $p_{(A)}^{\circ}$, для расчета равновесного коэффициента распределения можно использовать уравнение

$$K_B^{\circ} = \frac{p_{(B)}^{\circ}}{p_{(A)}^{\circ}} \gamma_B^{\text{ж}}. \quad (3.7)$$

Так как процессы очистки, основанные на равновесии жидкость—пар, проводятся в основном при температуре кипения раствора, то наибольший интерес представляют величины K_B° , соответствующие этой температуре. При малой концентрации примесного компонента — это практически температура кипения компонента A ($T_{\text{кип } A}$) — температуру, при которой давление насыщенного пара компонента равно внешнему давлению — $1,01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм).

Если жидкая фаза представляет собой *совершенный раствор* ($\gamma_i=1$), для расчета коэффициента распределения по уравнению (3.7) достаточно иметь только табличные данные по величинам давления насыщенного пара компонентов A и B . В противном случае для расчета K_B° необходимо знать значение коэффициента активности компонента B . Его получают экспериментально или рассчитывают в различных приближениях теории растворов.

В широко используемом при расчетах процессов получения материалов электронной техники симметричном способе нормировки, когда за стандартное принимают состояние компонента в чистом его виде, коэффициент активности выражается через разность химических потенциалов реального раствора и раствора в предположении его «совершенности» — через избыточный химический потенциал $\mu_i^{\text{изб}}$:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_i^{\text{сов}} = \mu_i^{\text{изб}},$$

где $\mu_i^{\text{изб}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$; μ_i° — химический потенциал компонента в чистом виде; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

При таком способе нормировки для растворителя (компонента A) при малой концентрации растворенного компонента B ($x_B \rightarrow 0$, $x_A \rightarrow 1$) принимается $\gamma_A = 1$ ($\ln \gamma_A = 0$); $\mu_A^{\text{изб}} = 0$ и выполняется закон Рауля: $p_A^{\circ} = p_{(A)} x_A$. Для растворенного компонента B закон Рауля не выполняется, а для расчета избыточного химического потенциала и соответственно величины коэффициента активности чаще всего используют приближения регулярного, квазирегулярного и субрегулярного растворов.

В приближении двухкомпонентных *регулярных* растворов избыточная молярная энтальпия $H_M^{\text{изб}} = \nu x_A x_B$, где ν — энергия смешения, или параметр взаимодействия, а избыточная энтропия $S_M^{\text{изб}}$ равна нулю. Следовательно, избыточная энергия Гиббса $G_M^{\text{изб}} = H_M^{\text{изб}} - TS_M^{\text{изб}}$ равна избыточной энтальпии (энтальпии смешения): $G_M^{\text{изб}} = H_M^{\text{изб}}$. Так как

$$\mu_B^{\text{изб}} = G_M^{\text{изб}} + x_A (\partial G_M^{\text{изб}} / \partial x_B)_{P,T}, \quad (3.8)$$

то для избыточного химического потенциала компонента B получаем:

$$\mu_B^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_B = \nu x_A^2. \quad (3.9)$$

Следовательно, в области малых концентраций компонента B в приближении *регулярных растворов* имеем:

$$\ln \gamma_B = \frac{\nu}{RT_{\text{кип } A}}. \quad (3.10)$$

$x_A \rightarrow 1$
 $T \rightarrow T_{\text{кип } A}$

В приближении двухкомпонентных *квазирегулярных растворов* избыточная молярная энтальпия — $H_M^{\text{изб}} = ax_A x_B$, а избыточная молярная энтропия — $S_M^{\text{изб}} = bx_A x_B$, где a и b — постоянные величины. Таким образом, для избыточной энергии Гиббса имеем $G_M^{\text{изб}} = (a - bT)x_A x_B$ и уравнение (3.8) можно записать в виде:

$$\mu_B^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_B = (a - bT)x_A x_B. \quad (3.11)$$

В области малых концентраций компонента B в приближении квазирегулярных растворов из уравнения (3.11) получаем:

$$\ln \gamma_B = \frac{a - bT_{\text{кип } A}}{RT_{\text{кип } A}}. \quad (3.12)$$

В приближении субрегулярных растворов $H_M^{\text{изб}} = (a + bx_B)x_Ax_B$, а избыточная молярная энтропия равна нулю.

Следовательно, $G_M^{\text{изб}} = (a + bx_B)x_Ax_B$.

Используя уравнение (3.8), получаем

$$\mu_B^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_B = (a + 2bx_B)x_A^2. \quad (3.13)$$

В области малых концентраций компонента B в приближении субрегулярных растворов из уравнения (3.13) получаем:

$$\ln \gamma_B = \frac{a}{RT_{\text{кип } A}}. \quad (3.14)$$

$x_A \rightarrow 1$
 $T \rightarrow T_{\text{кип } A}$

Из уравнений (3.10), (3.12) и (3.14) следует, что при уменьшении температуры кипения (вследствие снижения внешнего давления) величина коэффициента активности в жидкой фазе ($\gamma_B^{\text{ж}}$) все более отличается от единицы. При этом, если $p^\circ_{(B)} > p^\circ_{(A)}$ и $\gamma_B^{\text{ж}} > 1$ (или $p^\circ_{(B)} < p^\circ_{(A)}$ и $\gamma_B^{\text{ж}} < 1$), равновесный коэффициент распределения K_{0B} [см. уравнение (3.4)] также будет больше отличаться от единицы. Это способствует лучшей очистке в процессах, основанных на равновесии жидкость—пар. Поэтому в ряде случаев эти процессы целесообразнее проводить при пониженном общем давлении, приводящем к уменьшению температуры кипения.

В процессе испарения изменение концентрации компонента B в паровой фазе описывается уравнением Релея:

$$y^\circ = K_B^0 x_0 (1 - g_{\text{исп}})^{K_B^0 - 1}, \quad (3.15)$$

где y° — молярная доля компонента B в паровой фазе при определенном значении $g_{\text{исп}}$; $g_{\text{исп}} = n^{\text{п}} / n_0^{\text{ж}}$ — молярная доля испарившегося раствора, равная отношению числа испарившихся молей к их числу в исходном растворе; x_0 — молярная доля компонента B в исходном растворе.

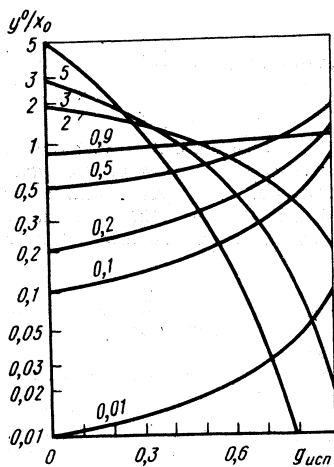


Рис. 3.3. Графическая интерпретация уравнения (3.15); цифры на кривых — значения K_B^0

материала и выгрузку продукта после конденсации осуществляют с использованием так называемого барометрического затвора. Высоту H столба расплава находят из уравнения $H = (P_0 - P) / \rho^{ж} g$, где P_0 , P — атмосферное давление и давление внутри вакуумной камеры соответственно; $\rho^{ж}$ — плотность расплава.

Уравнение (3.15) получено при условии одинаковой во всем объеме жидкой фазы в определенный момент времени концентрации компонента B (но зависящей от $g_{исп}$). Принято, также, что для раствора справедлив закон Генри $y^0 = K_B^0 x$, где K_B^0 — величина постоянная, что справедливо в области малых концентраций примесного компонента для идеальных растворов ($\gamma_B^j = 1$), регулярных, квазирегулярных и субрегулярных растворов. Графическая интерпретация уравнения (3.15) дана на рис. 3.3.

Схема эффективно работающей вакуумной установки непрерывного действия для очистки металлов от легкокипящего компонента методом дистилляции показана на рис. 3.2. В вакуумируемой камере 1 расположены один под другим полочные испарители 2, на которых задерживается тонкий слой дистиллируемого вещества. Легкокипящий примесный компонент, испаряясь, конденсируется на водоохлаждаемых стенках камеры, которые периодически очищаются. Нагрев испаряемого с полочных испарителей вещества осуществляют резистивными элементами 3, расположенными во внутренней трубе. Непрерывную загрузку исходного расплавленного материала и выгрузку продукта после конденсации осуществляют с использованием так называемого барометрического затвора. Высоту H столба расплава находят из уравнения $H = (P_0 - P) / \rho^{ж} g$, где P_0 , P — атмосферное давление и давление внутри вакуумной камеры соответственно; $\rho^{ж}$ — плотность расплава.

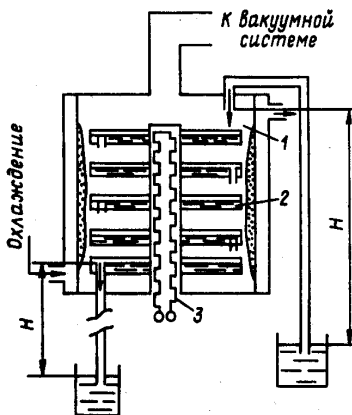


Рис. 3.2. Схема установки для непрерывной очистки: 1 — вакуумируемая камера; 2 — полочный испаритель; 3 — резистивный нагреватель

По мере испарения раствора в процессе дистилляции концентрация компонента B в паровой фазе уменьшается (при $K_B^\circ > 1$) или увеличивается (при $K_B^\circ < 1$). Конденсируя пар, образовавшийся при испарении определенной доли раствора, получают фракции конденсата. Для определения числа молей $n_{B(i)}$ компонента B , собираемого с i -той фракции, интегрированием уравнения (3.15) получаем:

$$n_{B(i)} = x_0 n_0^{\text{ж}} \{ [1 - g_{\text{исп}(i-1)}]^{K_B^\circ} - [1 - g_{\text{исп}(i)}]^{K_B^\circ} \}, \quad (3.16)$$

где $g_{\text{исп}(i)}$ — молярная доля испарившегося раствора i -той фракции; $g_{\text{исп}(i-1)}$ — молярная доля испарившегося раствора $(i-1)$ -й фракции ($g_{\text{исп}(0)} = 0$).

Концентрацию компонента B в i -той фракции рассчитывают по уравнению

$$x_{(i)} = \frac{n_{B(i)}}{n_{(i)}^{\text{п}} - n_{(i-1)}^{\text{п}}} = x_0 \frac{[1 - g_{\text{исп}(i-1)}]^{K_B^\circ} - [1 - g_{\text{исп}(i)}]^{K_B^\circ}}{g_{\text{исп}(i)} - g_{\text{исп}(i-1)}}. \quad (3.17)$$

Для решения уравнений (3.1) и (3.2) — определения величин $J_{\text{к}}$, $x_{\text{к}}$ или $J_{\text{д}}$, $x_{\text{д}}$ — необходимо задать четыре величины. Обычно задают J_3 и x_3 , а также концентрацию примеси в очищенном продукте ($x_{\text{д}}$ при $K^\circ < 1$ или $x_{\text{к}}$ при $K^\circ > 1$). Далее должен быть задан еще один поток. Если ввести θ — долю дистиллята от потока загрузки, то при $K^\circ > 1$ желательно иметь величину θ небольшой, так как с дистиллятом отводится примесный компонент; при $K^\circ < 1$ величина θ должна быть большой. Это связано с тем, что в первом случае очищенный компонент представляет собой кубовую жидкость, а во втором — дистиллят. Однако возможное задание величины θ обусловлено величиной равновесного коэффициента распределения K° ; при значениях K° , близких к единице, процесс ректификации невозможно организовать с большим выходом очищенного компонента.

В колонне вверх поднимается поток пара $J_{\text{п}}$, неизменный по всей её высоте, а вниз стекает поток флегмы. В верхней части колонны он равен $J_{\text{ф}}$, в нижней

$$J_{\text{ф.н}} = J_{\text{ф}} + J_3. \quad (3.18)$$

Поток пара рассчитывают по уравнению

$$J_{\text{п}} = J_{\text{ф}} + J_{\text{д}}. \quad (3.19)$$

Поток флегмы рассчитывают с использованием рабочего флегмового отношения Φ :

$$J_{\Phi} = \Phi J_{\text{д}}. \quad (3.20)$$

Рабочее флегмовое отношение в 2,5—5 раз больше минимального:

$$\Phi = (2,5—5) \Phi_{\text{мин}}, \quad (3.21)$$

определяемого по уравнению

$$\Phi_{\text{мин}} = \frac{x_{\text{д}} - K^0 x_{\text{з}}}{x_{\text{з}} (K^0 - 1)}. \quad (3.22)$$

Поскольку количество флегмы определяет стоимость процесса, количество её (поток) целесообразно оптимизировать для достижения минимальных затрат. Один из вариантов оптимизации будет описан ниже.

По окончании расчета всех потоков и концентраций, а также рабочего флегмового отношения, рассчитывают уравнения рабочих линий верхней части колонны:

$$y = \frac{\Phi}{\Phi + 1} x + \frac{x_{\text{д}}}{\Phi + 1} \quad (3.23)$$

и нижней части колонны:

$$y = \frac{\Pi + \Phi}{\Phi + 1} x + \frac{\Pi - 1}{\Phi + 1} x_{\text{к}}, \quad (3.24)$$

где Π — число питания, определяемое как

$$\Pi = J_{\text{з}} / J_{\text{д}}. \quad (3.25)$$

Минимальное число теоретических тарелок N , необходимое для заданной степени разделения

$$\varepsilon = \begin{cases} x_{\text{д}} / x_{\text{к}} & \text{при } K^0 < 1; \\ x_{\text{к}} / x_{\text{д}} & \text{при } K^0 > 1, \end{cases} \quad (3.26)$$

рассчитывают по уравнению

$$N_{\text{т мин}} = \lg \varepsilon / \lg K^0. \quad (3.27)$$

Последняя величина является теоретической, так как уравнение (3.27) выполняется только при $\Phi \rightarrow \infty$, т. е. при $J_d = 0$, когда колонна работает «сама на себя». Отбирать при этом кубовую жидкость нецелесообразно, так как [см. уравнения (3.1) и (3.2)] $J_k = J_3$, $x_k = x_3$ и очистки не происходит.

Величина флегмового отношения влияет в первую очередь на общее число единиц массопереноса (число теоретических тарелок N_T); при его увеличении возрастает движущая сила процесса $y^\circ - y$ и уменьшается N_T , необходимое для достижения заданной степени разделения.

Для расчета процесса при глубокой очистке веществ (малых концентрациях примесного компонента) строят диаграмму в координатах $\lg y - \lg x$, что увеличивает точность построения большого числа ступеней разделения, на которую первоначально наносят линии равновесия $y^\circ = K^\circ x$ и равных составов пара и жидкости $y = x$, а также рабочие линии (рис. 3.4). Рабочие линии верхней и нижней частей колонны при любом флегмовом отношении $\Phi \geq \Phi_{\min}$ сопрягаются при $x = x_3$. При Φ_{\min} точка сопряжения принадлежит также линии равновесия (точка 1 на рис. 3.4); при подстановке уравнения (3.22) для расчета Φ_{\min} , например, в уравнение (3.23) рабочей линии верхней части колонны получаем: $y_3^\circ = K^\circ x_3$. Обычно принимается, что в конденсаторе происходит полная конденсация поступающего в него пара ($x_d = y_d$), а в кубе состав пара равен составу жидкости ($y_k = x_k$). Вследствие этих допущений при $x = x_d$ и $x = x_k$ рабочие линии доходят до линии равных составов.

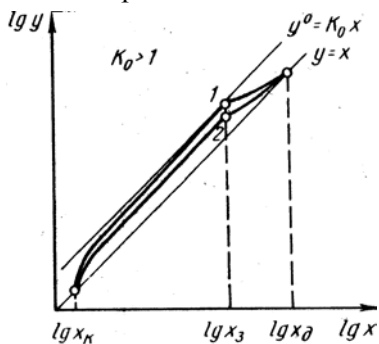


Рис. 3.4. Положение линий равновесия, рабочих и равных составов на $y-x$ диаграмме ($K^\circ > 1$) при малой

число теоретических тарелок, необходимое для достижения заданной степени разделения с одновременным выбором оптимального флегмового отношения, может быть легко определено согласно рис. 3.5.

Для выбора оптимального флегмового отношения $\Phi_{\text{опт}}$ проводится графическое определение N_T при нескольких значениях $\Phi > \Phi_{\min}$ и построение графика $N_T(\Phi+1) = f(\Phi)$. При увеличении Φ значение $N_T(\Phi+1)$ сначала уменьшается, а затем начинает возрастать. При $\Phi_{\text{опт}}$

имеем минимальное значение $N_T(\Phi+1)$. Определив оптимальное значение, можно пересчитать потоки пара и флегмы и уравнения рабочих линий.

С увеличением флегмового отношения уменьшается необходимая высота колонны; однако при больших флегмовых отношениях возникает каплеунос и для сохранения степени разделения приходится увеличивать расстояние между тарелками или диаметр колонны.

Для расчета числа единиц массопереноса верхней $m_{yв}$ и нижней $m_{yн}$ частей колонны используются уравнения:

$$m_{yв} = \frac{a_{в}}{K^0 - a_{в}} \ln \frac{K^0 x_{д} - (a_{в} x_{д} + b_{в})}{K^0 x_3 - (a_{в} x_3 + b_{в})};$$

$$m_{yн} = \frac{a_{н}}{K^0 - a_{н}} \ln \frac{K^0 x_{д} - (a_{н} x_{д} + b_{н})}{K^0 x_{к} - (a_{н} x_{к} + b_{н})};$$
(3.28)

где a, b — коэффициенты уравнений рабочих линий (3.23) и (3.24) $y=ax+b$; подстрочные индексы «в» и «н» означают верхнюю и нижнюю части колонны.

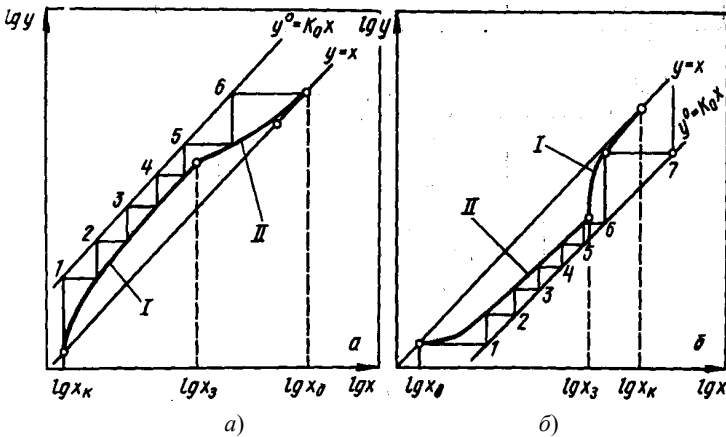


Рис. 3.5. Схема определения числа теоретических тарелок при малой концентрации примесного компонента: а — $K^0 > 1$; б — $K^0 < 1$; I — рабочая линия нижней части колонны; II — рабочая линия верхней части колонны

Для расчета высот верхней и нижней частей колонны в области малых концентраций примесного компонента применяют уравнения:

$$H_{\text{в}}=h_{\text{п}}m_{\text{ув}}; \quad (3.29)$$

$$H_{\text{н}}=h_{\text{п}}m_{\text{ун}}, \quad (3.30)$$

в которых $h_{\text{п}}$ — высота единицы массопереноса (задаваемая величина).

Высоту эквивалентной теоретической тарелки рассчитывают по уравнению

$$h_{\text{с}}=(H_{\text{в}}+H_{\text{н}})/N_{\text{т}}. \quad (3.31)$$

Контрольные вопросы

1. На чем основаны процессы очистки, используемые при получении высокочистых материалов
2. Что такое ректификация и чем ограничена чистота получаемых при этом веществ?
3. За счет каких процессов происходит разделение компонентов в ректификационной колонне?
4. С какой целью ректификационные колонны делают насадочными или тарельчатыми?
5. Что такое равновесный коэффициент распределения?
6. Зачем при расчете процесса глубокой очистки веществ пользуются логарифмическими координатами?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПАРОВОЗОВОЙ ФАЗЫ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА И ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПЛЕНОК ПО ТОЛЩИНЕ ПРИ ВАКУУМ-ТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

Цель работы: освоение навыков практического использования знаний при расчете режимов технологических процессов производства изделий электронной техники и ознакомление с технологическим оборудованием.

З а д а н и е

В соответствии с вариантом задания, приведенном в табл. 1, определить время напыления и разброс по толщине пленки, получаемой при вакуум-термическом напылении чистого элемента. Толщина пленки в центре подложки должна быть h . Испарение производится из круглого или кольцевого испарителя диаметром $d_{и}$ на подложку диаметром $d_{к}$, расположенную осесимметрично и параллельно поверхности испарителя на расстоянии L от испарителя. Температуры: испарителя — $T_{и}$, подложки — $T_{к}$. Найти допустимое давление остаточного газа при вероятности свободного пробега молекул испаряемого вещества от испарителя до подложки ζ . Коэффициент испарения $\alpha_{и}$, коэффициент конденсации $\alpha_{к}=1$. Расчет провести при трех значениях $p_{ост}$. Определить изменение состава пленки по толщине при испарении 0; 0,03; 0,05 и 0,1 доли исходного материала в испарителе, содержащем x_0 молярной доли примеси. Раствор принять идеальным.

Таблица 1

Варианты заданий для расчета

Вариант	Элемент	D_0 , см ² /с	Примесь	$x_0 \cdot 10^4$	$T_{и}$, К	$T_{к}$, К	Испаритель	$d_{и}$, мм	a , мм	$d_{к}$, мм	L , см	ζ	h , мкм	$\alpha_{и}$	$p_{ост}$, Па		
															1	2	3
1	In	0,21	Ag	5	1180	500	Диск	25	—	80	20	0,98	20	0,8	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	15
2	Ag	0,19	Al	5	1290	600	Диск	5	—	60	15	0,95	15	0,9	$5 \cdot 10^{-5}$	0,3	12
3	Ag	0,19	In	8	1300	700	Диск	10	—	80	25	0,97	20	0,7	$3 \cdot 10^{-5}$	0,1	10
4	Al	0,57	Ag	2	1410	600	Кольцо	50	3	90	20	0,95	15	0,9	$5 \cdot 10^{-5}$	0,1	10
5	Al	0,57	Sn	5	1430	550	Диск	25	—	80	15	0,94	20	0,7	$1 \cdot 10^{-4}$	0,3	15
6	Al	0,57	Cu	10	1450	500	Кольцо	40	3	100	25	0,97	25	0,8	$8 \cdot 10^{-5}$	0,4	20
7	Sn	0,23	Al	5	1510	550	Диск	30	—	70	13	0,95	15	0,9	$5 \cdot 10^{-5}$	0,1	12
8	Sn	0,23	Cu	10	1520	550	Диск	10	—	60	20	0,96	20	0,7	$3 \cdot 10^{-5}$	0,2	10
9	Sn	0,23	Au	2	1530	600	Диск	5	—	70	25	0,97	25	0,8	$2 \cdot 10^{-5}$	0,3	15
10	Sn	0,23	Ag	3	1540	600	Диск	25	—	80	20	0,98	30	0,9	$8 \cdot 10^{-5}$	0,5	20
11	Au	0,15	Cu	5	1660	700	Кольцо	40	3	90	15	0,97	10	0,7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,3	12
12	Au	0,15	Sn	10	1700	600	Диск	30	—	90	20	0,95	20	0,9	$1 \cdot 10^{-5}$	0,4	15
13	Cu	0,33	Au	3	1520	550	Диск	20	—	80	15	0,94	10	0,7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,3	20
14	Cu	0,33	Ag	5	1525	600	Диск	10	—	70	18	0,95	15	0,8	$3 \cdot 10^{-5}$	0,4	12
15	Cu	0,33	Al	10	1530	700	Кольцо	40	3	60	15	0,96	20	0,9	$1 \cdot 10^{-4}$	0,5	10
16	Cu	0,33	Sn	10	1540	750	Диск	30	—	80	18	0,98	30	0,8	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	25

П о р я д о к в ы п о л н е н и я

1. Пользуясь табл. 2, рассчитать давления насыщенного пара $p_{(B)}^{\circ}$ для температур испарения $T_{и}$ и конденсации $T_{к}$.

2. Рассчитать минимально допустимую среднюю длину свободного пробега молекул элемента в среде остаточного газа при заданной вероятности пробега без столкновений с молекулами остаточного газа ζ .

3. Рассчитать допустимое для молекулярного режима давление остаточного воздуха в технологической камере ($\sigma_A=0,37$ нм, $M_A=29$ г/моль) при его температуре, равной температуре стенок камеры (298 К), и температуре паров элемента $T_B=T_{и}$. Диаметр молекул элемента принять равным удвоенному значению ковалентного радиуса молекул (табл. 3).

4. Рассчитать плотность потока пара элемента с поверхности испарителя.

5. Рассчитать отношение радиуса испарителя к расстоянию от испарителя до подложки и выбрать уравнение для расчета плотности потока конденсирующихся атомов.

Таблица 2

Коэффициенты температурной зависимости давления насыщенного пара элементов (подстрочная цифра после «0» обозначает число нулей после запятой) и их атомные массы, плотность в твердом состоянии и температура плавления

Конденсированная фаза	Коэффициенты уравнения для расчета давления				M , г/моль	$\rho^{ТВ}$, г/см ³	$T_{пл}$, К
	a	b	c	d			
Сu, тв	1,41754	16869,44	-0,0 ₃ 91963	3,50147	63,55	8,96	1356
Сu, ж	-282,9365	-14786,86	-0,01263166	91,90151	—	—	—
Ag, тв	23,80677	15666,85	0,0 ₃ 69459	-4,01891	107,87	10,50	1234
Ag, ж	12,93288	14323,13	-0,0 ₄ 9019	-0,53927	—	—	—
Au, тв	-22,28453	16439,69	-0,0 ₂ 239291	11,25366	196,98	19,30	1336
Au, ж	-4,46719	16370,99	-0,0 ₃ 64886	4,79166	—	—	—
Al, тв	17,54170	16710,43	0,0 ₂ 198518	-1,812636	26,98	2,70	933
Al, ж	14,53340	15992,58	-0,0 ₅ 342	-0,99926	—	—	—
In, тв	473,01110	26891,71	0,10315698	-179,48306	114,82	7,31	430
In, ж	12,94551	12298,11	0,0 ₄ 7147	-0,82159	—	—	—
Sn, тв	-148,0429	10870,18	-0,03682439	62,12498	118,69	5,85	505
Sn, ж	-7,19705	14023,92	-0,0 ₃ 88122	5,62012	—	—	—

Ковалентные радиусы молекул элементов

Элемент	Ag	Au	Al	Cu	In	Sn
Радиус, нм	0,134	0,134	0,126	0,117	0,144	0,140

6. Рассчитать плотность потока конденсирующихся атомов в центре подложки $j_{кц} (b=0)$ и у ее края $j_{кц} (b=r)$.

7. Рассчитать скорость роста пленки в центре подложки.

8. Рассчитать время t , необходимое для напыления пленки заданной толщины h .

9. Рассчитать скорость роста пленки у края подложки и получаемую за время процесса толщину пленки.

10. Рассчитать разброс по толщине пленки Δ , %.

11. Для расчета процесса в других режимах (при больших остаточных давлениях) определить среднее значение температуры пара элемента.

12. Рассчитать минимальное давление $p_{ост}^*$, при котором происходит переход от диффузионного режима в режим, лимитируемый испарением при диффузионной доставке его к поверхности конденсации элемента.

13. Рассчитать плотность потока конденсирующегося элемента при $p_{ост}^{макс} < p_{ост} < p_{ост}^*$ по уравнению (1.36) с использованием $j_{и}$, полученного в п. 4. Принять $(1+b^2/L^2)=1$.

14. Рассчитать усредненное по температуре значение коэффициента диффузии при общем давлении в системе $p_{ост} + p_{(B)к}^0$ ($p_{ост} > p_{ост}^*$).

15. Рассчитать плотность потока элемента в объеме технологической камеры в диффузионном режиме.

16. Рассчитать плотность потока конденсирующегося в диффузионном режиме элемента, приняв $(1+b^2/L^2)=1$.

17. Рассчитать скорости роста пленки в центре подложки в диффузионном режиме и режиме, лимитируемом испарением.

18. Рассчитать давление насыщенного пара примеси при температуре испарения.

19. Рассчитать коэффициент распределения элемента при испарении.

20. Рассчитать состав пленки по уравнению Релея в зависимости от доли испарившегося сплава.

21. Построить график изменения состава пленки при испарении двухкомпонентного сплава по ее толщине.

С о д е р ж а н и е о т ч е т а

Отчет должен содержать:

1. Основные положения теории вакуум-термического напыления.
2. Ответы на контрольные вопросы.
3. Методики расчета требуемых параметров и величин.
4. Результаты расчетов в виде таблиц и графиков.
5. Выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Цель работы: освоение навыков практического использования знаний при расчете режимов технологических процессов производства изделий электронной техники и ознакомление с технологическим оборудованием.

З а д а н и е

В соответствии с вариантом задания, приведенном в табл. 1, рассчитать для изотермических условий скорость роста эпитаксиального слоя кремния в квазиравновесном состоянии и диффузионном режиме в вертикальном реакторе проточного типа. Подложки расположены на ограниченном цилиндрическом графитовом подложкодержателе, эквивалентный диаметр которого d и высота h , на расстояниях x_1 от краев. Внутренний диаметр реактора d_1 . Степень заполнения поверхности подложкодержателя подложками φ . Температура процесса T . Градиент температуры у подложки $\text{grad}T$.

Таблица 1

Варианты заданий для расчета

Вариант	Подложкодержатель			d_1 , см	x_1 , см	θ , %	T , К	grad T , К/см
	d , см	h , см	φ					
1	34	50	0,65	50	1	0,5	1450	-100
2	34	50	0,70	50	1	1	1450	-125
3	34	50	0,75	50	1	1,5	1450	-150
4	34	50	0,80	50	1	2	1450	-75
5	40	55	0,80	60	0,7	0,5	1475	-100
6	40	55	0,75	60	0,7	1	1475	-125
7	40	55	0,70	60	0,7	1,5	1475	-150
8	40	55	0,65	60	0,7	2	1475	-75
9	34	50	0,65	50	0,5	0,5	1500	-75
10	34	50	0,70	50	0,5	1	1500	-100
11	34	50	0,75	50	0,5	1,5	1500	-125
12	34	50	0,80	50	0,5	2	1500	-150
13	40	55	0,80	60	1	0,5	1375	-75
14	40	55	0,75	60	1	1	1375	-100
15	40	55	0,70	60	1	1,5	1375	-125
16	40	55	0,65	60	1	2	1375	-100
17	34	50	0,65	50	0,5	1	1450	-75
18	40	55	0,70	60	0,5	1	1475	-100
19	34	50	0,75	50	0,5	1	1500	-125
20	40	55	0,80	60	0,5	1	1375	-75

Таблица 2

Основные термодинамические величины

Элемент или соединение, агрегатное состояние	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)	α_T	$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$, Дж/(моль·К)		
				a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^{-5}$
Si, тв	0	18,84	—	23,87	2,93	-4,31
Si, п	452,2	167,98	0,768	20,18	0,75	1,76
SiCl ₂ , п	-159,9	282,20	1,067	57,03	0,92	-5,23
SiH ₂ Cl ₂ , п	-314,0	286,68	1,145	85,13	10,8	-24,53
SiH ₃ Cl, п	-142,4	250,59	1,070	59,16	32,03	16,0
SiHCl ₃ , п	-489,4	313,39	1,216	95,42	5,98	-19,89
SiCl ₄ , п	-656,1	330,77	1,115	106,3	0,96	-14,69
H ₂ , п	0	130,63	0	27,30	3,27	0,50
HCl, п	-92,1	186,95	0,753	26,25	5,19	1,26

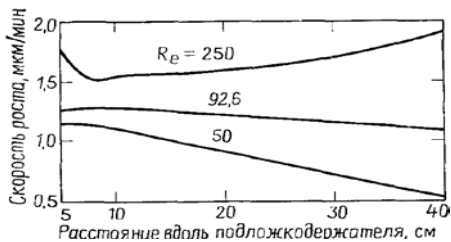


Рис. 1. Влияние числа Рейнольдса на однородность скорости роста

При оценке параметров процесса в первую очередь должно быть учтено влияние толщины пограничного слоя на процессы массопереноса. Для достижения хорошей однородности осаждения распределение толщины пограничного слоя по длине реактора должно быть согласовано с изменением температуры и концентрации реагентов. На рис. 1 показано изменение скорости роста слоя в зависимости от числа Рейнольдса.

Ламинарное течение потока осложняет большой температурный градиент вдоль подложкодержателя, создающий турбулентные вихри. Степень этого влияния описывает отношение числа Грасгофа к квадрату числа Рейнольдса. Для значений $Gr/Re^2 \geq 0,3$ влияние конвекции значительно и может привести к колебаниям температуры над подложкодержателем.

Определить расстояние x_2 , на котором целесообразно расположить верхний край первого ряда подложек, и записать закон изменения диаметра подложкодержателя, необходимый для сохранения постоянства плотности потока переходящего в эпитаксиальный слой кремния. Из условия одинакового значения толщины диффузионного слоя δ при $x=x_2$ и $x=h-x_1$ определить диаметр нижнего края подложкодержателя, изготовленного в виде ограненного усеченного конуса, и угол наклона граней.

Расчеты выполнить с учетом и без учета различия величин коэффициента взаимодиффузии.

2. Рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя кремния при наличии градиента температуры $grad T$ вблизи подложки с учетом температурной зависимости коэффициента взаимодиффузии.

3. Рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя кремния для условий п.2 с учетом термодиффузии.

Исходная парогазовая смесь содержит θ % (объемн.) исходного кремнийсодержащего соединения и $(1-\theta)$ % (объемн.) водорода. Общее давление в реакторе $P=1$ атм. Числовые значения указанных параметров и исходные термодинамические данные приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Порядок выполнения работы

1. Выбрать значение критерия Рейнольдса, обеспечивающее однородность скорости роста эпитаксиального слоя кремния, и определить допустимую разность температур δT вдоль подложкодержателя, при которой можно пренебречь собственной конвекцией.

2. Исходя из выбранного значения критерия Рейнольдса и величины зазора $\Delta=(d_1-d)/2$ между подложкодержателем и внутренней стенкой реактора рассчитать скорость движения парогазовой смеси u_∞ , см/с, при температуре процесса T .

3. Исходя из рассчитанных значений u_∞ и площади сечения зазора реактора F_3 рассчитать приведенный к нормальным условиям объемный расход, см³/с, парогазовой смеси $Q_0=u_\infty F_3(T_0/T)$.

4. Рассчитать парциальное давление $p_1=\theta P$ и объемный расход $Q_1=\theta Q_0$ исходного компонента.

5. Рассчитать молярный расход, моль/с, исходного компонента $J_1=Q_1/V_0$.

6. Рассчитать площадь F поверхности кремниевых подложек исходя из степени заполнения ими поверхности подложкодержателя.

7. Рассчитать значения p_j° и $p_{j\infty}^\circ$ равновесных парциальных давлений кремнийсодержащих соединений и свести их в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета равновесных парциальных давлений компонентов у поверхности подложки p_j° и за пределами диффузионного слоя $p_{j\infty}^\circ$, атм

	H ₂	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiH ₃ Cl	SiCl ₂	HCl
p_j°							
$p_{j\infty}^\circ$							

8. Рассчитать равновесный выход кремния β° .

9. Рассчитать плотность потока, моль/(см²·с), переходящего в эпитаксиальный слой кремния j_{Si} в квазиравновесном режиме:

$$j_{Si}=\beta^\circ v_{Si, SiCl_4} J_1/F.$$

10. Рассчитать скорость роста w_p эпитаксиального слоя кремния в квазиравновесном приближении.

11. Сравнить полученное значение скорости роста с наблюдаемыми на практике и сделать вывод о причинах расхождения.

12. Рассчитать зависимость толщины динамического пограничного слоя от расстояния от начала набегания парогазовой смеси на подложкодержатель $\delta_0(x)$.

13. Исходя из условия смыкания динамических пограничных слоев, формируемых на стенке реактора и на подложкодержателе, $\delta_0(x_{ст})=(d_1-d)/4$, сделать вывод о возможности стабилизации профиля скорости по высоте подложкодержателя ($x_{ст}<h$) — виде гидродинамической задачи.

14. Рассчитать коэффициенты взаимодиффузии D_j компонентов парогазовой смеси при температуре процесса.

Для удобства результаты расчета величин коэффициентов взаимодиффузии кремнийсодержащих компонентов свести в табл. 4.

Таблица 4

К расчету скорости роста эпитаксиального слоя кремния при учете различия величин коэффициентов взаимодиффузии

Параметр	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiH ₃ Cl	SiCl ₂
D_{0j} , см ² /с					
D_j , см ² /с					
δ_j , см					
$\beta \cdot 10^5$, моль/(см ² ·с·атм)					
$p^\circ_{i\infty} \cdot 10^3$, атм					
$p^\circ_j \cdot 10^3$, атм					
$j_j \cdot 10^8$, моль/(см ² ·с)					

15. Рассчитать критерий Шмидта Sc_j .

16. Рассчитать зависимость толщины диффузионного слоя от расстояния начала набегания парогазовой смеси $\delta_j(x)$.

17. Проверить справедливость приближения диффузионного пограничного слоя для всей высоты подложкодержателя. При этом толщина диффузионного слоя при $x=h$ должна быть меньше зазора Δ .

18. Рассчитать по уравнению (2.66) плотность потока переходящего в эпитаксиальный слой кремния j_{Si} в диффузионном режиме.

19. Сравнить плотности потоков кремния для верхнего края первого (верхнего) ряда подложек ($x=x_1$) и нижнего края последнего ряда подложек ($x=h-x_1$). Чем можно достичь сохранения постоянной величины плотности конденсирующегося потока?

20. Определить закон изменения диаметра подложкодержателя и выбрать технологичную конструкцию подложкодержателя.

21. Проверить выполнение ламинарного режима течения парогазовой смеси и приближения диффузионного пограничного слоя при выбранной конструкции подложкодержателя для нижнего края последнего ряда пластин.

22. Рассчитать усредненную по подложкодержателю плотность потока кремния j_{Si} .

23. Рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя w_p в диффузионном режиме.

24. Сравнить полученное значение скорости с полученным в п.10 и с наблюдаемыми на практике.

25. Используя уравнение (2.67), рассчитать скорость роста эпитаксиального слоя кремния в диффузионном режиме без учета различия в величинах коэффициентов взаимодиффузии, выбрав одинаковое для всех кремнийсодержащих компонентов значение D_0 из величин D_{0j} для компонентов, имеющих наибольшие равновесные парциальные давления. Конструкцию подложкодержателя оставить согласно принятой в п. 20.

26. Сравнить значения скорости, полученные в п.п. 24 и 25.

27. Рассчитать изменение температуры в пограничном слое $\Delta T_j = \delta_j \text{grad} T$ и значение температуры $T_{\infty j}$ на внешней границе пограничного слоя. Результаты расчетов свести в табл. 5.

Таблица 5

К расчету скорости роста эпитаксиального слоя кремния при учете температурной зависимости коэффициента взаимодиффузии и эффекта термодиффузии

Параметр	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiH ₃ Cl	SiCl ₂
D_{0j} , см ² /с					
δ_j , см					
$-\Delta T_j$, К					
$T_{\infty j}$, К					
α_Y					
$\beta'_j \cdot 10^5$, моль/(см ² ·с·атм)					
$\beta''_j \cdot 10^5$, моль/(см ² ·с·атм)					
$p^{\circ}_{j\infty} \cdot 10^3$, атм					
$p^{\circ}_j \cdot 10^3$, атм					
$\beta'_j p^{\circ}_{j\infty} \cdot 10^8$, моль/(см ² ·с)					
$\beta''_j p^{\circ}_j \cdot 10^8$, моль/(см ² ·с)					
$j_j \cdot 10^8$, моль/(см ² ·с)					

28. Рассчитать значения коэффициентов массопередачи для кремнийсодержащих компонентов ПГФ с учетом и без учета термодиффузии.

29. Перенести из табл. 4 в табл. 5 значения $p_{j\infty}^{\circ}$. Рассчитать значения $p_{j\infty}^{\circ}$ для значений температуры $T_{\infty j}$ и разность парциальных давлений $p_{j\infty}^{\circ} - p_j^{\circ}$.

30. Рассчитать плотности потоков j_j переходящего в эпитаксиальный слой кремния, переносимого с каждым кремнийсодержащим компонентом, по уравнениям (2.73) и (2.74) без знака суммирования.

31. Рассчитать суммированием значений двух последних строк табл. 5 величины плотности потока j_{Si} переходящего в эпитаксиальный слой кремния с учетом и без учета термодиффузии.

32. Рассчитать скорости роста w_p эпитаксиального слоя кремния и сделать вывод о влиянии на величину скорости роста учета температурной зависимости коэффициентов взаимодиффузии и эффекта термодиффузии.

С о д е р ж а н и е о т ч е т а

Отчет должен содержать:

1. Основные положения теории газофазной эпитаксии.
2. Ответы на контрольные вопросы.
3. Методики расчета требуемых параметров и величин.
4. Результаты расчетов в виде таблиц и графиков.
5. Выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Цель работы: освоение навыков практического использования знаний при расчете режимов технологических процессов производства изделий электронной техники и ознакомление с технологическим оборудованием.

З а д а н и е

В ректификационную колонну непрерывного действия подают компонент A , содержащий x_3 молярной доли примесного компонента B . Поток загрузки J_3 , поток дистиллята составляет долю θ от потока загрузки. Концентрация компонента B в очищенном продукте x . Высота единицы массопереноса $h_{п.}$

Таблица 1

Варианты заданий для расчета

Номер варианта	Компонент	Примесь	$v^ж$, Дж/моль	x_3 , молярная доля	J_3 , кмоль/сут	θ	x , молярная доля	h_n , м
1	SiCl ₄	PCl ₃	477,6	$1 \cdot 10^{-3}$	1,6	0,75	$2 \cdot 10^{-5}$	0,12
2		POCl ₃	1861,0	$4 \cdot 10^{-3}$	1,7	0,85	$4 \cdot 10^{-7}$	0,13
3		CCl ₄	163,7	$2 \cdot 10^{-3}$	1,3	0,82	$5 \cdot 10^{-6}$	0,14
4		BCl ₃	-66,1	$4 \cdot 10^{-2}$	1,9	0,06	$6 \cdot 10^{-8}$	0,15
5		SiHCl ₃	127,8	$9 \cdot 10^{-3}$	2,0	0,09	$4 \cdot 10^{-6}$	0,16
6		SbCl ₃	10182,7	$5 \cdot 10^{-3}$	2,1	0,97	$2 \cdot 10^{-9}$	0,17
7		GeCl ₄	212,4	$2 \cdot 10^{-3}$	2,2	0,79	$1 \cdot 10^{-6}$	0,18
8	SiHCl ₃	CCl ₄	122,9	$2 \cdot 10^{-2}$	2,5	0,90	$5 \cdot 10^{-9}$	0,10
9		BCl ₃	88,8	$5 \cdot 10^{-3}$	2,6	0,12	$5 \cdot 10^{-7}$	0,12
10		PCl ₃	-12,8	$7 \cdot 10^{-3}$	2,7	0,95	$7 \cdot 10^{-8}$	0,13
11	GeCl ₄	AsCl ₃	2550,0	$8 \cdot 10^{-3}$	2,8	0,99	$2 \cdot 10^{-10}$	0,14
12		SiCl ₄	208,8	$1 \cdot 10^{-4}$	2,9	0,90	$1 \cdot 10^{-7}$	0,15
13		PCl ₃	80,4	$6 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,20	$1 \cdot 10^{-5}$	0,16
14		AsCl ₃	3299,0	$3 \cdot 10^{-3}$	1,5	0,72	$8 \cdot 10^{-6}$	0,17
15		SiCl ₄	-21,6	$8 \cdot 10^{-3}$	1,6	0,09	$3 \cdot 10^{-6}$	0,18
16		SbCl ₃	8428,0	$2 \cdot 10^{-3}$	1,7	0,75	$1 \cdot 10^{-10}$	0,19
17		CCl ₄	148,8	$2 \cdot 10^{-4}$	1,8	0,25	$1 \cdot 10^{-5}$	0,20
18	AsCl ₃	POCl ₃	-1784,0	$1 \cdot 10^{-4}$	1,9	0,35	$3 \cdot 10^{-5}$	0,10
19		SOCl ₂	126,5	$4 \cdot 10^{-2}$	2,0	0,06	$1 \cdot 10^{-8}$	0,12
20		SO ₂ Cl ₂	295,3	$2 \cdot 10^{-2}$	2,1	0,03	$2 \cdot 10^{-10}$	0,13

В соответствии с вариантом задания, приведенном в табл. 1, рассчитать равновесный коэффициент распределения для системы компонент A — примесь B , молярную долю примеси во фракциях дистиллята, общий материальный баланс и баланс примесного компонента, концентрацию примесного компонента в загрязненном продукте, минимальное и рабочее флегмовые отношения, поток флегмы в верхней и нижней частях колонны, поток пара. Записать уравнения рабочих линий верхней и нижней частей колонны. Рассчитать минимальное число теоретических тарелок, число единиц массопереноса верхней и нижней частей колонны, высоту верхней и нижней частей колонны, графически определить число теоретических тарелок. Рассчитать высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Таблица 2

Точка кипения ($T_{\text{кип}}$) и коэффициенты уравнении (3.5) температурной зависимости давления насыщенного пара

Веще- ство	$T_{\text{кип}}$, К	a	b	Веще- ство	$T_{\text{кип}}$, К	a	b
AsCl ₃	403	9,8644	1960,0	SbCl ₃	492	10,3715	2640,0
BCl ₃	286	9,6040	1315,3	SiCl ₄	330	9,5114	1488,0
CCl ₄	350	9,6189	1614,0	SiHCl ₃	305	9,2673	1300,0
GeCl ₄	357	9,5288	1615,0	SOCl ₂	350	9,8212	1684,0
PCl ₃	348	9,7077	1634,0	SO ₂ Cl ₂	342	9,7779	1634,0
POCl ₃	380	9,7945	1820,0				

Порядок выполнения работы

1. Оценить давление насыщенного пара компонента A в его точке кипения, пользуясь данными табл. 2.

2. Рассчитать коэффициент активности примеси B по уравнению (3.10).

3. Рассчитать давление насыщенного пара примеси в точке кипения компонента A , пользуясь данными табл. 2.

4. Рассчитать равновесный коэффициент распределения K_B^0 при температуре кипения компонента A .

Значение полученной величины $K_B^0 < 1$ указывает, что очищенным будет дистиллят ($x=x_d$), загрязненный продуктом — кубовая жидкость. При $K_B^0 > 1$ — наоборот ($x=x_k$).

5. Рассчитать молярную долю примеси во фракциях дистиллята, каждая из которых отбирается при испарении 0,1 молярной доли исходного раствора, по уравнению (3.17). Результаты расчета оформить в следующем виде:

Номер фракции i . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$x_{(i)} \cdot 10^4$									

Построить график изменения концентрации примесного компонента в дистилляте $x_{(i)} = f(g_{\text{исп}}(i))$ в координатах $x_{(i)}$ — номер фракции.

6. Рассчитать поток дистиллята.

7. Рассчитать поток кубовой жидкости с использованием уравнения (3.1).

8. Рассчитать концентрацию примесного компонента x_k в кубовой жидкости (дистилляте) с использованием уравнения (3.2).

9. Рассчитать минимальное флегмовое отношение.

10. Выбрать рабочее флегмовое отношение.
11. Рассчитать поток флегмы в верхней части колонны по уравнению (3.20).
12. Рассчитать поток флегмы в нижней части колонны по уравнению (3.18).
13. Рассчитать поток пара по уравнению (3.19).
14. Рассчитать число питания.
15. Записать уравнение рабочей линии верхней части колонны [см. уравнение (3.23)].
16. Записать уравнение рабочей линии нижней части колонны [см. уравнение (3.24)].
17. Рассчитать минимальное число теоретических тарелок по уравнению (3.27) с использованием одного из уравнений (3.26).
18. Графически определить число теоретических тарелок, необходимых для заданного разделения (см. рис. 3.5). При расчете рабочих линий верхней и нижней частей задают по 4—6 значений x . При определении оптимального флегмового отношения первоначально расчет проводят при значении Φ , рассчитанном по уравнению (3.21). Затем задают большее значение флегмового отношения Φ_1 , проводят опять расчеты по пунктам 11—16 и определяют число теоретических тарелок при этом значении флегмового отношения. Наносят на график $N_T(\Phi+1)$ — Φ две полученные точки. Если точка на данном графике «легла» ниже, то следует ещё увеличить значение Φ и повторять процедуру до тех пор, пока на зависимости $N_T(\Phi+1)=f(\Phi)$ не получится минимум, соответствующий оптимальному флегмовому отношению.
Если при выборе Φ_1 точка на графике «легла» выше, чем первая, то в последующем следует задавать флегмовые отношения, меньшие Φ .
19. После выбора оптимального значения Φ рассчитать число единиц массопереноса верхней и нижней частей колонны по уравнениям (3.28).
20. Рассчитать высоту верхней части колонны.
21. Рассчитать высоту нижней части колонны.
22. С использованием графически найденного числа теоретических тарелок рассчитать высоту, эквивалентную одной теоретической тарелке.

Содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Основные положения теории непрерывной ректификации.
2. Ответы на контрольные вопросы.
3. Методики расчета требуемых параметров и величин.
4. Результаты расчетов в виде таблиц и графиков.
5. Выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии приведены теоретические сведения о физико-химических основах получения пленок и слоев методами физического и химического осаждения из парогазовой фазы, а также методах очистки исходных материалов, применяемых в производстве изделий микро- и нанoeлектроники.

Тематика лабораторных работ подобрана для более глубокого освоения изложенного теоретического материала и включает расчет скорости осаждения пленок из парогазовой фазы в различных режимах протекания процесса и изменения состава пленок по толщине при вакуум-термическом напылении, исследование процесса эпитаксиального осаждения кремния, изучение процесса непрерывной ректификации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология СБИС. В 2-х кн. / Под ред. С. Зи. — М.: Мир, 1986. — Кн.1. 404 с.; кн.2. 453 с.
2. Крапухин, В.В. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии / В.В. Крапухин, И.А. Соколов, Г.Д. Кузнецов. — М.: «МИСИС», 1995. — 493 с.
3. Соколов, И.А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии / И.А. Соколов. — М.: Металлургия, 1994. — 176 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ВАКУУМ-ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ	5
2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭПИТАКСИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ВАЗЫ	21
3. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ	59
Лабораторная работа № 1 Расчет скорости осаждения пленок из парогазовой фазы в различных режимах протекания процесса и изменения состава пленок по толщине при вакуум-термическом напылении	69
Лабораторная работа № 2-3 Исследование процесса эпитаксиального осаждения кремния	73
Лабораторная работа № 4 Изучение процесса непрерывной ректификации	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	83

Учебное издание

Липатов Геннадий Иванович

**РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ
И ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК И СЛОЕВ
МЕТОДАМИ ФИЗИЧЕСКОГО
И ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Учебное пособие

Редактор Е. А. Кусаинова

Подписано к изданию 13.09.2019.
Объем данных 1,1 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14