

К МЕХАНИЗМУ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Целью данной работы является разработка и решение математической модели эпитаксии слоев из жидкой фазы при диффузионно-конвективном механизме роста. Предложена и исследована модель массопереноса при росте слоев из раствора-расплава, ограниченного двумя горизонтально расположенными подложками при диффузионно-конвективном механизме роста и возникновении гомогенной кристаллизации в растворе-расплаве. Получены зависимости, определяющие скорость роста и толщину эпитаксиальных слоев на верхней и нижней подложках от условий проведения процесса эпитаксии, решение которых может быть использовано для совершенствования методов управления процессом жидкофазной эпитаксии.

Ключевые слова: эпитаксия, массоперенос, раствор-расплав, диффузионно-конвективный.

Введение и постановка задачи. С развитием микроэлектроники совершенствуются и технологические процессы жидкостной эпитаксии. Для управления процессами роста эпитаксиальных слоев из жидкой фазы необходимо представлять особенности массопереноса в жидкой фазе, а также механизмы переноса кристаллизующего вещества к поверхности подложки. При использовании горизонтального расположения подложек помимо диффузионного механизма массопереноса [1] имеет место и диффузионно-конвективный массоперенос [2]. Целью данной работы является решение математической модели эпитаксии слоев из жидкой фазы при диффузионно-конвективном механизме роста, на основании которого были получены зависимости, определяющие скорость роста и толщину эпитаксиальных слоев на верхней и нижней подложках от условий проведения процесса эпитаксии.

Модель диффузионно-конвективного массопереноса. Поверхности подложек, расположенных горизонтально, ограничивают с обеих сторон объем раствора-расплава. Рост слоев происходит за счет принудительного охлаждения раствора-расплава. Рост слоя происходит в условиях диффузионно-конвективного массопереноса.

При этом скорость охлаждения a выше критической, определяющей диффузионно-конвективный массоперенос. В таких условиях справедливо одномерное уравнение вынужденной диффузии (1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

где C – концентрация вещества в растворе;

t – время роста слоя;

D – коэффициент диффузии вещества в растворе;

x – координата, направленная вверх с началом отсчета от поверхности нижней подложки;

ω – характеристическая скорость конвекции.

При начальном и граничном условиях (2-3):

$$C(x, 0) = C_1, \quad (2)$$

$$C(0, t) = C(\delta, t) = C_1 - \frac{a}{m} t, \quad (3)$$

где δ – расстояние между подложками;

$m = \frac{dT}{dC}$ – наклон кривой ликвидуса соответствующей диаграммы состояния;

и равномерном изменении равновесной концентрации растворенного вещества в растворе ($a/m=\text{const}$) решение уравнения (1) в интервале времени $0 < t \leq t_k$ имеет вид (4):

$$C|_{t < t_k} = C_1 - \frac{a}{m}t + \frac{a \cdot \delta}{\omega \cdot m} \left[\frac{x}{\delta} - \frac{\exp\left(\frac{\omega \cdot x}{D}\right) - 1}{\exp\left(\frac{\omega \cdot \delta}{D}\right) - 1} \right] - \frac{2a\delta^2}{\pi^3 m D} \exp\left(\frac{\omega x}{2D}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \left[1 - (-1)^n \exp\left(-\frac{\omega \delta}{2D}\right) \right]}{\left[\left(\frac{\omega \delta}{2\pi D}\right)^2 + n^2 \right]^2} \exp\left[- \left(\frac{n^2 \pi^2 D}{\delta^2} + \frac{\omega^2}{4D} \right) t \right] \sin \frac{n\pi x}{\delta}. \quad (4)$$

Следует отметить, что при отсутствии конвекции ($\omega=0$) это уравнение переходит в известное для диффузионного массопереноса [1]. Анализ решения (4) показывает, что в начальный момент времени ($t=0$) концентрация растворенного вещества во всем объеме раствора одинакова и равна равновесной C_1 (Рис.1): после начала роста за счет кристаллизации вещества на подложках концентрация его в растворе у поверхности подложек понижается, что приводит к возникновению пересыщения ΔC , величина которого при времени роста $t > \tau_2 = \frac{\delta^2}{D}$ достигает своего максимального значения ΔC_M . При этом за счет наличия свободной конвекции максимальное значение концентрации растворенного вещества смещается к поверхности верхней подложки.

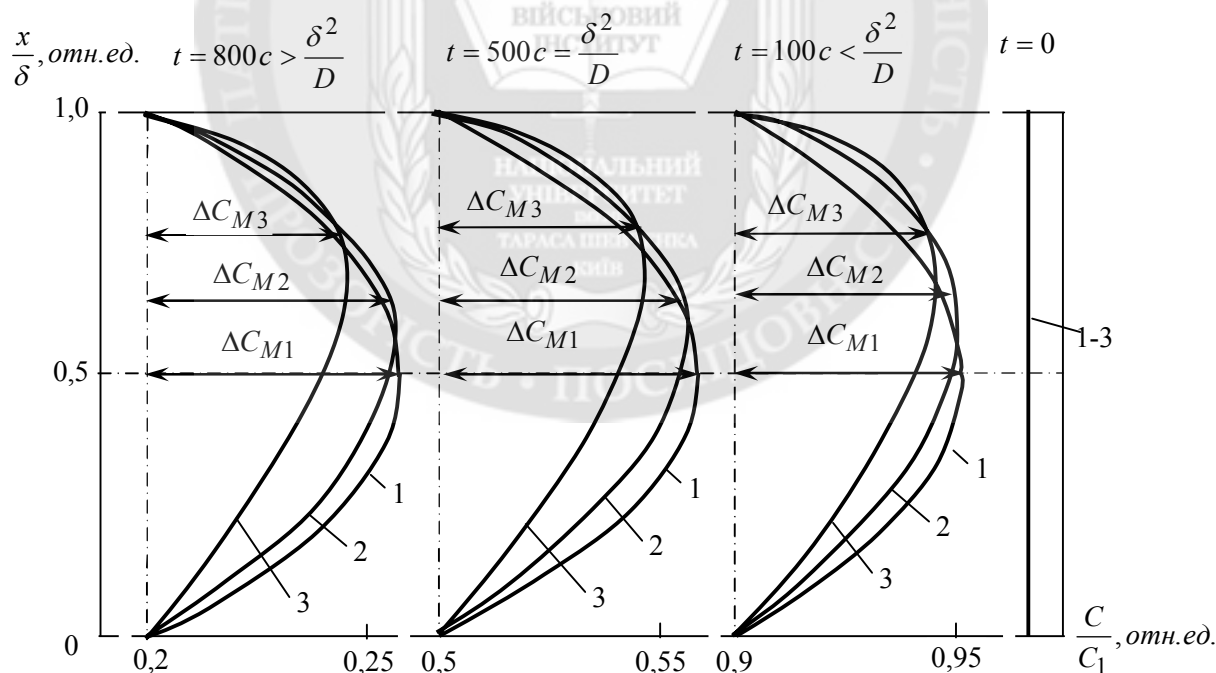


Рис. 1. Распределение относительной концентрации растворенного вещества по объему раствора-расплава.

Расчет согласно (19) для значений параметров:

$$\frac{a}{mC_1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}; \quad 1 - \frac{\omega \delta}{D} \rightarrow 0; \quad 2 - \frac{\omega \delta}{D} = 2; \quad 3 - \frac{\omega \delta}{D} = 5;$$

Используя выражения

$$V_B C_S = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} \quad \text{и} \quad V_H C_S = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (5)$$

где C_S - концентрация кристаллизующего вещества в твердой фазе,

V_B, V_H - скорости роста слоя на верхней и нижней подложках,

и интегрируя скорости роста слоев по времени, можно получить толщину выращенных эпитаксиальных слоев для верхнего и нижнего слоев:

$$h_B = \frac{a\delta t}{mC_S} \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega\delta}{D}\right) \right]^{-1} - \frac{D}{\omega\delta} - \frac{2\delta^2}{\pi^4 D t} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 \left[1 - (-1)^n \exp\left(-\frac{\omega\delta}{2D}\right) \right]}{\left[\left(\frac{\omega\delta}{2\pi D}\right)^2 + n^2 \right]^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{\delta^2} - \frac{\omega^2}{4D}\right)t \right] \right\} \quad (6),$$

$$h_H = \frac{a\delta t}{mC_S} \left\{ \frac{D}{\omega\delta} - \left[\exp\left(\frac{\omega\delta}{D}\right) - 1 \right]^{-1} - \frac{2\delta^2}{\pi^4 D t} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 \left[1 - (-1)^n \exp\left(-\frac{\omega\delta}{2D}\right) \right]}{\left[\left(\frac{\omega\delta}{2\pi D}\right)^2 + n^2 \right]^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{\delta^2} - \frac{\omega^2}{4D}\right)t \right] \right\} \quad (7).$$

Следует отметить, что при $\omega \rightarrow 0$ выражения (4,6,7) согласуются с полученными ранее зависимостями для диффузионного массопереноса. На основании решений этих уравнений получены зависимости относительной толщины слоя на верхней и нижней подложках от относительного времени наращивания слоя при условии, что относительное время наращивания первой части слоя составляло $t_1 = \tau_2$ (рис. 2). Анализ этих зависимостей показывает, что рост слоя достигает стационарного состояния за время $t \geq 0,3\tau_2$.

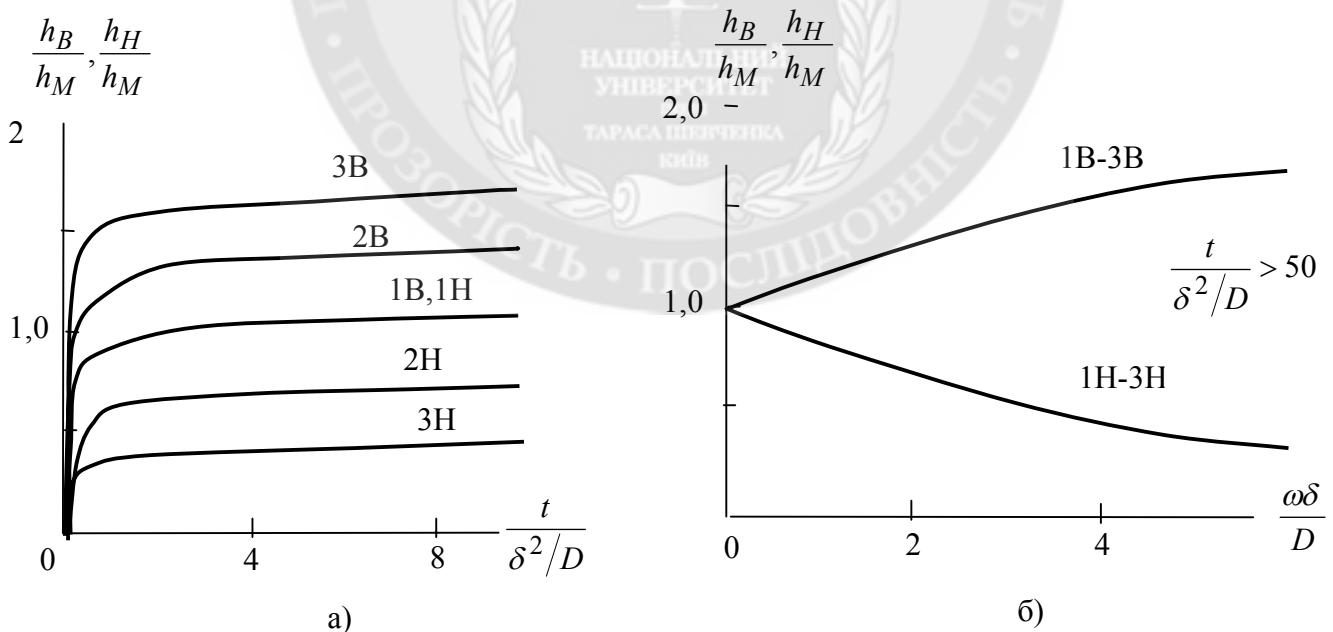


Рис. 2. Зависимости относительной толщины слоя на верхней (индекс В) и нижней (индекс Н) подложках от относительного времени проведения процесса (а) и степени развития свободной конвекции (б).

Расчет согласно (10, 11) для значений параметров:

$$1 - \frac{\omega\delta}{D} \rightarrow 0; \quad 2 - \frac{\omega\delta}{D} = 2; \quad 3 - \frac{\omega\delta}{D} = 5;$$

После наращивания слоев в условиях конвективно-диффузионного массопереноса толщина слоя на верхней подложке становится больше, чем на нижней. Это связано с наличием свободной конвекции в объеме раствора-расплава.

При длительности роста слоя $t \gg \frac{3\delta^2}{D}$ толщина слоя практически линейно зависит от времени роста:

$$h_B = \frac{a\delta t}{mC_S} \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega\delta}{D}\right) \right]^{-1} - \frac{D}{\omega\delta} \right\} \quad (8)$$

$$h_H = \frac{a\delta t}{mC_S} \left\{ \frac{D}{\omega\delta} - \left[\exp\left(\frac{\omega\delta}{D}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (9)$$

Связь характеристической скорости свободной конвекции с основными параметрами процесса эпитаксии можно определить из теории тепломассопереноса для случая свободной конвекции в узкой горизонтальной щели по известной эмпирической зависимости [3]:

$$K_e = 0,105 \cdot (\text{Pr} \cdot \text{Gr})^{0,3}, \quad (10)$$

где $K_e = 1 + Pe$ – эффективный коэффициент массопереноса; $Pe = \frac{\omega\delta}{D}$ – число Пекле;

$$\text{Pr} = \frac{\nu_\ell}{D} \text{ – число Прандтля; } \quad \text{Gr} = \frac{gL^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_0 - \rho_n}{\rho_0} \text{ – число Грасгофа;}$$

ν_ℓ – кинематическая вязкость раствора-расплава; g – ускорение свободного падения;

$$L = \frac{\delta}{2} \text{ – характеристический размер области конвекции;}$$

ρ_0, ρ_n – плотность раствора на границе раздела слой-подложка и в объеме, где $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$, соответственно.

Для разбавленных растворов справедливо соотношение:

$$\frac{\rho_0 - \rho_n}{\rho_0} \approx \frac{M_S}{M_\ell} \cdot \frac{(\rho_\ell - \rho_S)}{\rho_S} \cdot \frac{C_n - C_0}{C_0}, \quad (11)$$

где $\frac{C_n - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C_M}{C_0} = \frac{a\delta^2}{8mD}$ – относительное объемное пересыщение раствора в

момент возникновения свободной конвекции;

M_S, M_ℓ – молекулярный вес растворенного вещества и металла-растворителя, соответственно;

ρ_S, ρ_ℓ – плотность растворенного вещества и металла-растворителя, соответственно;

Тогда характеристическая скорость свободной конвекции определится из соотношения:

$$\omega = \frac{D}{\delta} \cdot \left\{ 3,02 \cdot 10^{-2} \cdot \left[\frac{g\delta^5(a/m)(\rho_\ell - \rho_S)M_S}{\rho_S \nu_\ell D^2 M_\ell C_0} \right]^{0,3} - 1 \right\}. \quad (12)$$

Из этого соотношения при $\omega \rightarrow 0$ можно определить критическое расстояние- зазор между подложками, при котором возникает свободная конвекция:

$$\delta_K = 10,31 \cdot \left[\frac{\nu_\ell D^2 C_0 \rho_S M_\ell}{g(a/m)(\rho_\ell - \rho_S)M_S} \right]^{0,2}. \quad (13)$$

Анализ выражений (8,9) показывает, что в условиях диффузионно-конвективного массопереноса толщина слоя на верхней подложке больше, чем на нижней, и эта разность возрастает с увеличением зазора между подложками. Однако, при большом расстоянии между подложками может возникнуть гомогенная кристаллизация в растворе-расплаве [4], что ограничивает толщину слоя на обеих подложках.

Модель диффузионно-конвективного массопереноса при возникновении гомогенной кристаллизации. Гомогенная кристаллизация может возникнуть в той части раствора, в которой пересыщение достигает необходимой для этого явления величины ΔC_2 . Значение максимального пересыщения может быть определено из выражения (4) при $t \rightarrow \infty$:

$$\Delta C_m = \frac{a\delta^2}{8Dm}. \quad (14)$$

Причем, в условиях диффузионно-конвективного массопереноса максимальное пересыщение возникнет в верхней части раствора-расплава (рис.1), и это смещение будет тем больше, чем интенсивней идет процесс свободной конвекции. В этих условиях гомогенная кристаллизация сначала протекает путем образования отдельных кристаллов, а при увеличении промежутка до $\delta > \delta_{sc}$ гомогенная кристаллизация развивается сплошным фронтом (рис. 3).

Из этого можно получить выражение для расчета величины промежутка, достаточной для гомогенного зарождения кристаллов δ_2 :

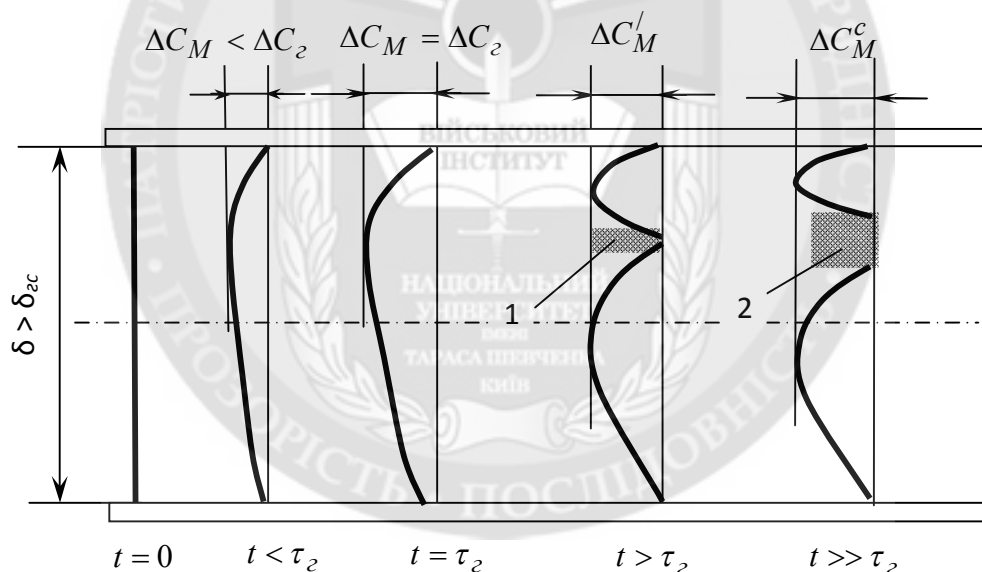


Рис. 3. Схема развития гомогенной кристаллизации в условиях диффузионно-конвективного массопереноса:

- 1 – гомогенная кристаллизация в форме отдельных кристаллов;
- 2 – гомогенная кристаллизация при возникновении сплошного фронта кристаллов

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot D \cdot \Delta C_2}{\frac{a}{m}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot D \cdot \Delta T_2}{a}}, \quad (15)$$

где ΔT_2 - переохлаждение раствора-расплава, необходимое для возникновения гомогенного зарождения.

Рассмотренные механизмы массопереноса подтверждаются экспериментальными зависимостями толщины слоя на верхней и нижней подложках от величины промежутка между ними (рис. 4) [5].

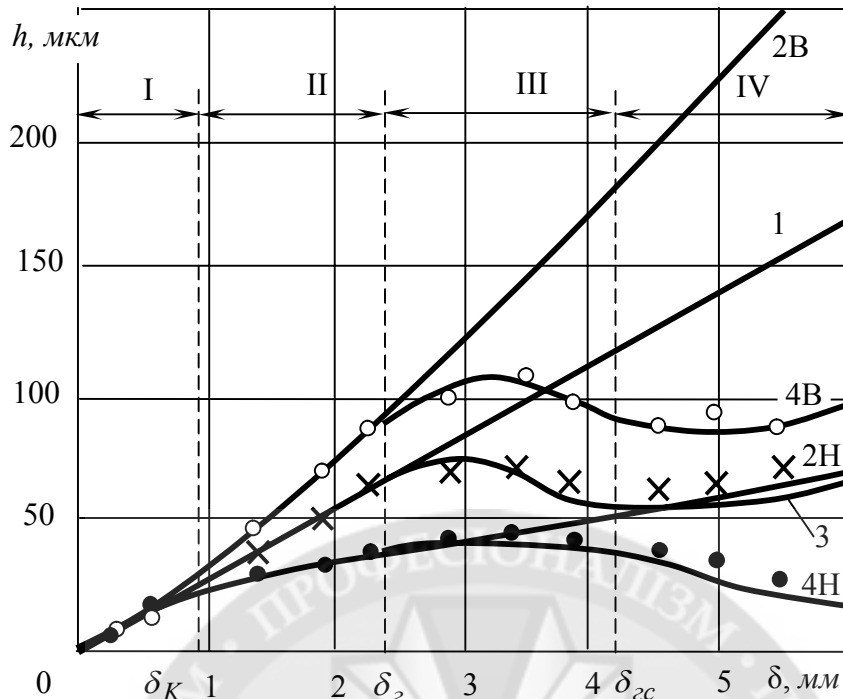


Рис. 4. Графики зависимости толщины слоев фосфида галлия на верхней (○, В) и нижней (●, Н) подложках и её среднего значения (×) от параметров δ

при $\frac{a}{m} = 6,5 \cdot 10^{-5}$ (в) Сплошные линии расчета

Выделенные области массопереноса:

I – диффузионного; II – диффузионно-конвективного;

III – с гомогенным образованием отдельных зародышей;

IV – с образованием сплошного фронта гомогенной кристаллизации

Заключение. Разработана математическая модель эпитаксии из жидкой фазы при диффузионно-конвективном механизме роста и возникновении гомогенной кристаллизации в растворе-расплаве. На её основании получены решения, определяющие скорость роста и толщину эпитаксиальных слоев на верхней и нижней подложках. Модели могут быть использованы для совершенствования методов управления процессом жидкостной эпитаксии слоев с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Болховитянов Ю. Б. Кинетика роста полупроводниковых пленок из раствора-расплава / В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 170-192.
2. Литвин А.А. Особенности выращивания эпитаксиальных слоев из ограниченного объема раствора-расплава / А.А. Литвин, И.Е. Марончук // Кристаллография, 1977, т.18, №1. – С. 425-428.
3. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел. / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Наука, 1964. – 487 с.
4. Федоров В.А. Развитие теории и практики эпитаксиального наращивания из жидкой фазы на примере GaP / В.А. Федоров, М.С. Минаджинов, О.Б. Невский, Н.Р. Одинцова // Обзоры по электронной технике. – Сер. 6. – Материалы. – ЦНИИ Электроника, 1980. – Вып. 3. – С. 83-86.
5. Дранчук С. Н. Теория и практика жидкофазной эпитаксии и радиационной технологии полупроводников: [Монография] / С. Н. Дранчук, В. А. Завадский, В. А. Мокрицкий, Е. М. Курицын, В. С. Шобик ; Под ред. д-ра техн. наук, проф. В. А. Мокрицкого. – Астропринт. – Одесса. – 2013. – 320 с.

REFERENCES:

1. Bolhovytjanov Ju. B. Kynetyka rosta poluprovodnykovykh plenok yz rastvora-rasplava / V kn.: Poluprovodnykovye plenyki dlja mykroelektronnyky. – Novosybyrsk: Nauka, 1977. – S. 170-192.
2. Lytvyn A.A. Osobennosti vyrashhyvaniya эpitaksyal'nykh sloev yz ogranychenogo obъема rastvora-rasplava / A.A. Lytvyn, Y.E. Maronchuk // Krystallografiya, 1977, t.18, №1. – S. 425-428.
3. Karslou G. Teploprovodnost' tverdykh tel. / G. Karslou, D. Eger. – M.: Nauka, 1964. – 487 s.
4. Fedorov V.A. Razvitye teoryy y praktyku эpitaksyal'nogo narashhyvaniya yz zhydkoj fazы na prymerе GaP / V.A. Fedorov, M.S. Mynadzhynov, O.B. Nevskiy, N.R. Odynцова // Obzory po elektronnoy tehnyke. – Ser. 6. – Materyaly. – CNYU Эlektronnyka, 1980. – Выр. 3. – S. 83-86.
5. Dranchuk S. N. Teoryja y praktyka zhydkofaznoj эpitaksyy y radyacyonnoj tehnologyu poluprovodnykov: [Monografiya] / S. N. Dranchuk, V. A. Zavadskiy, V. A. Mokryckiy, E. M. Ku-гусып, V. S. Shobyk ; Pod red. d-ra tehn. nauk, prof. V. A. Mokryckogo. – Astroprynt. – Odessa. – 2013. – 320 s.

Рецензент: д.т.н., проф. Ленков С.В., начальник науково-дослідного центру Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка

к.т.н., доц. Завадський В.А. к.т.н., доц. Дранчук С.М.

ДО МЕХАНІЗМУ МАСОПЕРЕНОСА ПРИ РІДКОФАЗНІЙ ЕПІТАКСІЇ НАШІВПРОВІДНИКІВ

Метою даної роботи є розробка і вирішення математичної моделі епітаксії шарів із рідкої фази при дифузійно-конвективному механізмі росту. Запропоновано і досліджено модель масопереносу при нарощуванні епітаксійних шарів із розчину-розплаву, обмеженого двома горизонтально розміщеними підкладками при дифузійно-конвективному механізмі росту та виникненні гомогенної кристалізації в розчині-розплаві. Отримано залежності, визначаючи швидкість росту і товщину епітаксійних шарів на верхній і нижній підкладках від умов проведення процесу епітаксії, розв'язання котрих може бути використано для вдосконалення методів управління процесом рідинно-фазової епітаксії.

Ключові слова: епітаксія, масоперенос, шари, розчин-розплав, дифузійно-конвективний.

Ph.D. Zavadsky V.A., Ph.D. Dranchuk S.M.

THE MECHANISM FOR THE MASS TRANSFER IN THE LIQUID PHASE EPITAXY OF SEMICONDUCTORS

An aim hired are development and decision of mathematical model of epitaxy of layers from a liquid phase at the diffusion-convectional mechanism of growth. The model of mass transfer is offered and investigational at the growth growth of layers from the solution-melt limited to two horizontally located substrates at the diffusion-convectional mechanism of growth and origin of homogeneous crystallization in solution-melt. Dependences are got, qualificatory speed of growth and thickness of epilayers on overhead and lower подложках from the terms of realization of process epitaxy, the decision of that can be used for perfection of management methods by the process of liquid-phase epitaxy.

Keywords: epitaxy, mass transfer, solution-melt, diffusion-convection, layer.