

第八章 CVD技术及其在LED和PV领域的应用



主要内容

- ★ 化学气相沉积（CVD）的基本原理
- ★ CVD技术在LED中的应用
- ★ CVD技术在PV中的应用



CVD基本原理

□ 化学气相沉积的基本原理是以**化学反应**为基础

化学气相沉积是利用气态物质通过**化学反应**在**基片表面**形成**固态薄膜**的一种成膜技术。

化学气相沉积（CVD）

——Chemical Vapor Deposition

CVD反应是指**反应物为气体**而**生成物之一为固体**的化学反应。

CVD基本原理

CVD是一种化学气相生长法

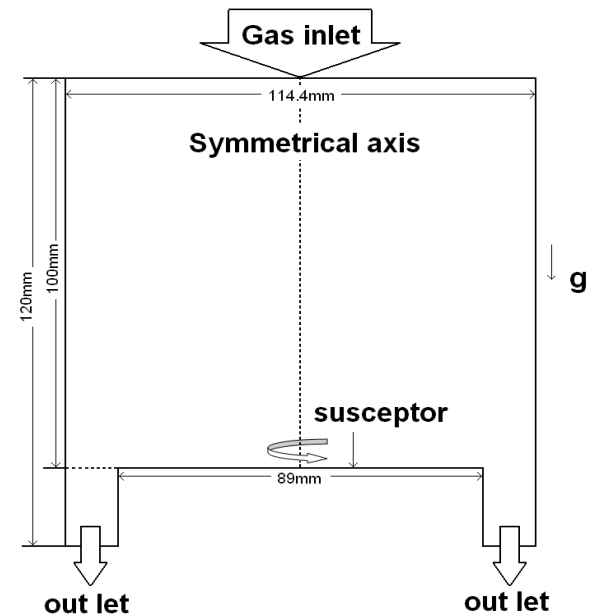
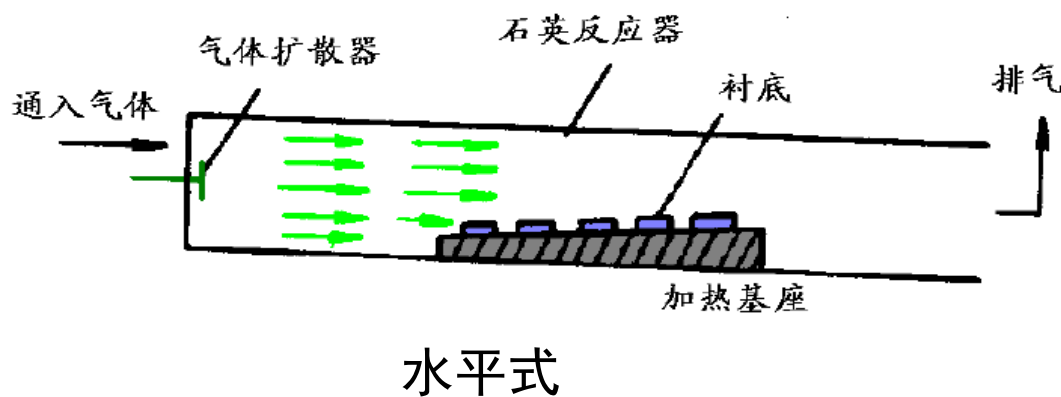
把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物的单质气体供给基片，利用**加热、等离子体、紫外光以及激光**等能源，借助气相作用或在基板表面的化学反应（**热分解或化学合成**）生长形成固态的薄膜。

CVD法可制备薄膜、粉末、纤维等材料，用于很多领域，如半导体工业、电子器件、光子及光电子工业等。

CVD基本原理

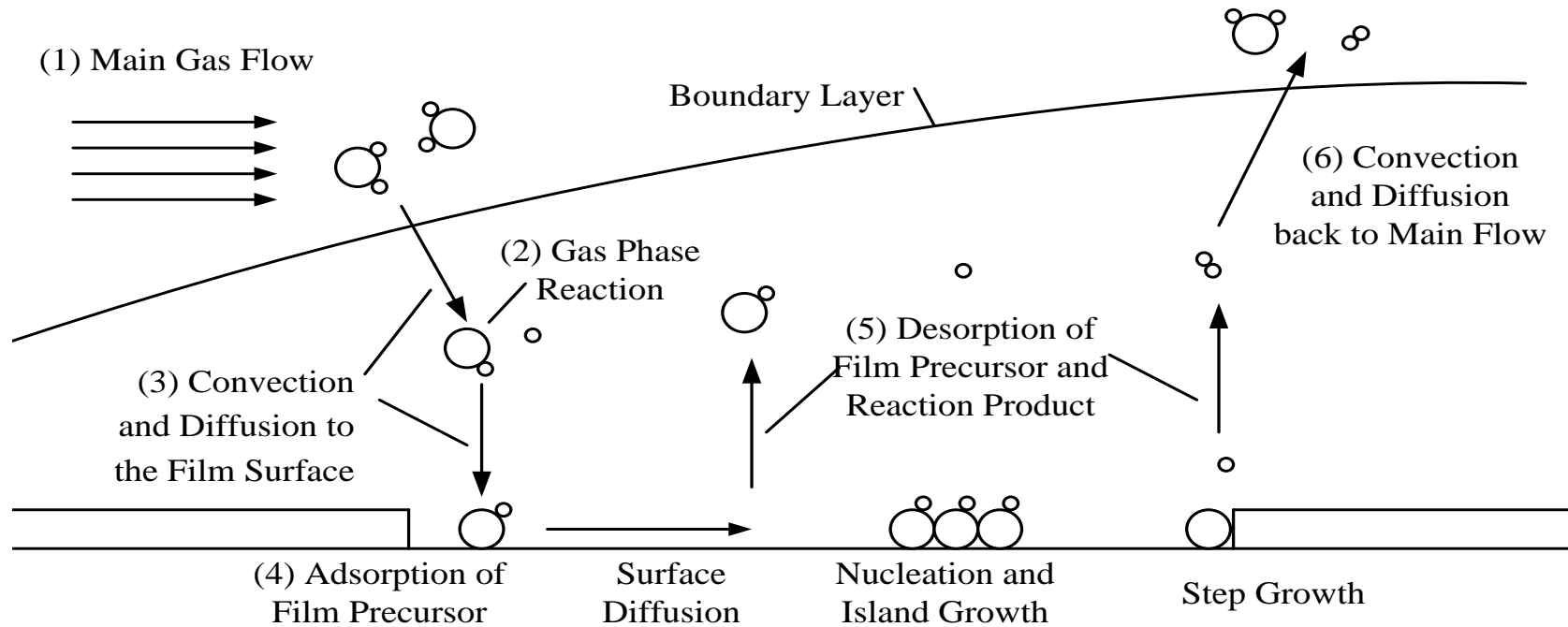
CVD装置的主要部分：

反应气体输入部分、反应激活能源供应部分、气体排出部分。



常用CVD反应器

CVD基本原理



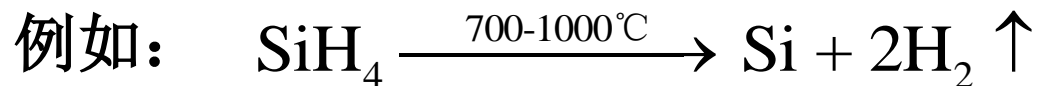
CVD从气相输运到薄膜生长示意图

CVD基本原理

最常见的几种CVD反应类型有：热分解反应、化学合成等。

□ 热分解反应（吸热反应，单一气源）

该方法在简单的单温区炉中，在真空或惰性气体保护下加热基体至所需温度后，导入反应物气体使之发生热分解，最后在基体上沉积出固体涂层。



主要问题是源物质的选择（固相产物与薄膜材料相同）和确定分解温度。

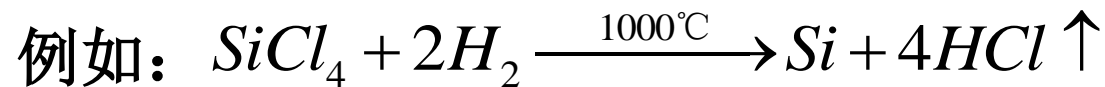
CVD基本原理

□ 化学合成反应（两种或两种以上气源）

化学合成反应是指两种或两种以上的气态反应物在热基片上发生的相互反应。

(1) 最常用的是氢气还原卤化物来制备各种金属或半导体薄膜；

(2) 选用合适的氢化物、卤化物或金属有机化合物来制备各种介质薄膜。



化学合成反应法比热分解法的应用范围更加广泛。

可以制备单晶、多晶和非晶薄膜。容易进行掺杂。



CVD-GaN(LED)应用



衬底



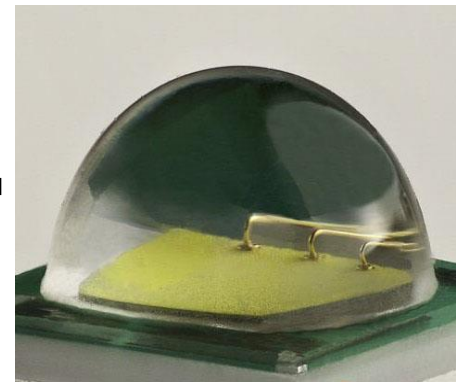
外延沉积



芯片制作

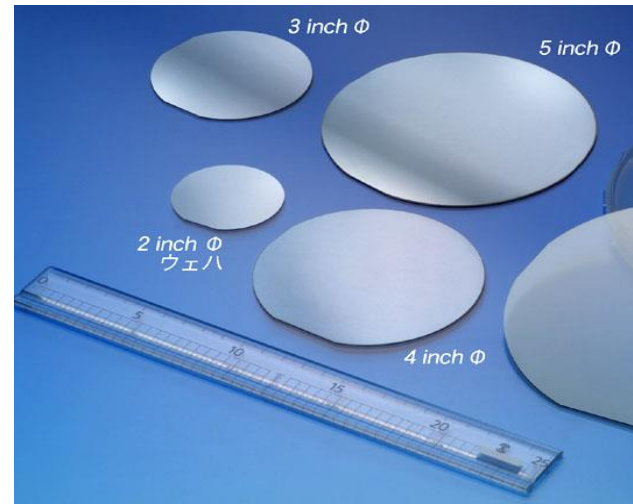


产品应用



封装

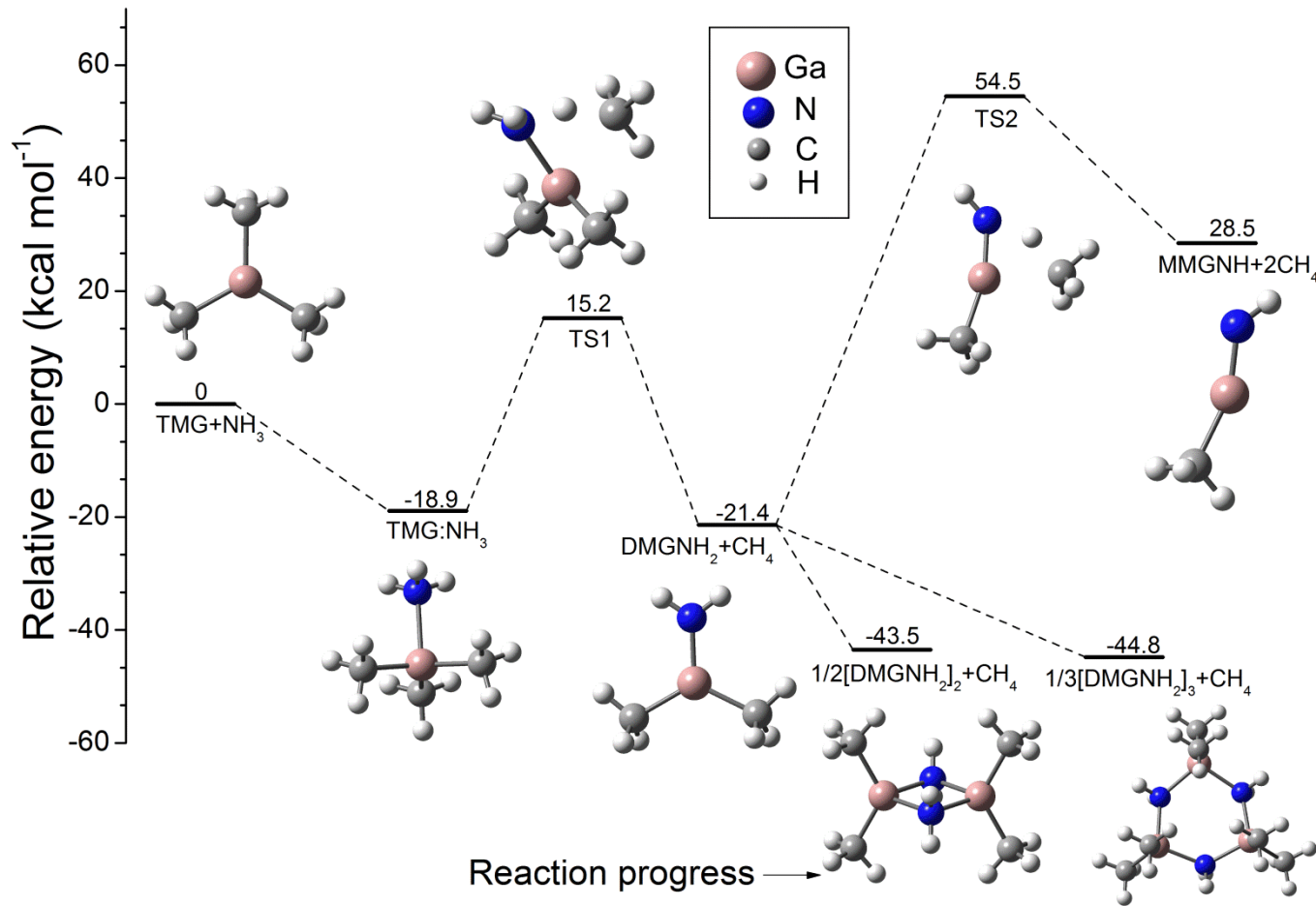
MOCVD设备及外延芯片



化学反应路径及纳米颗粒形核

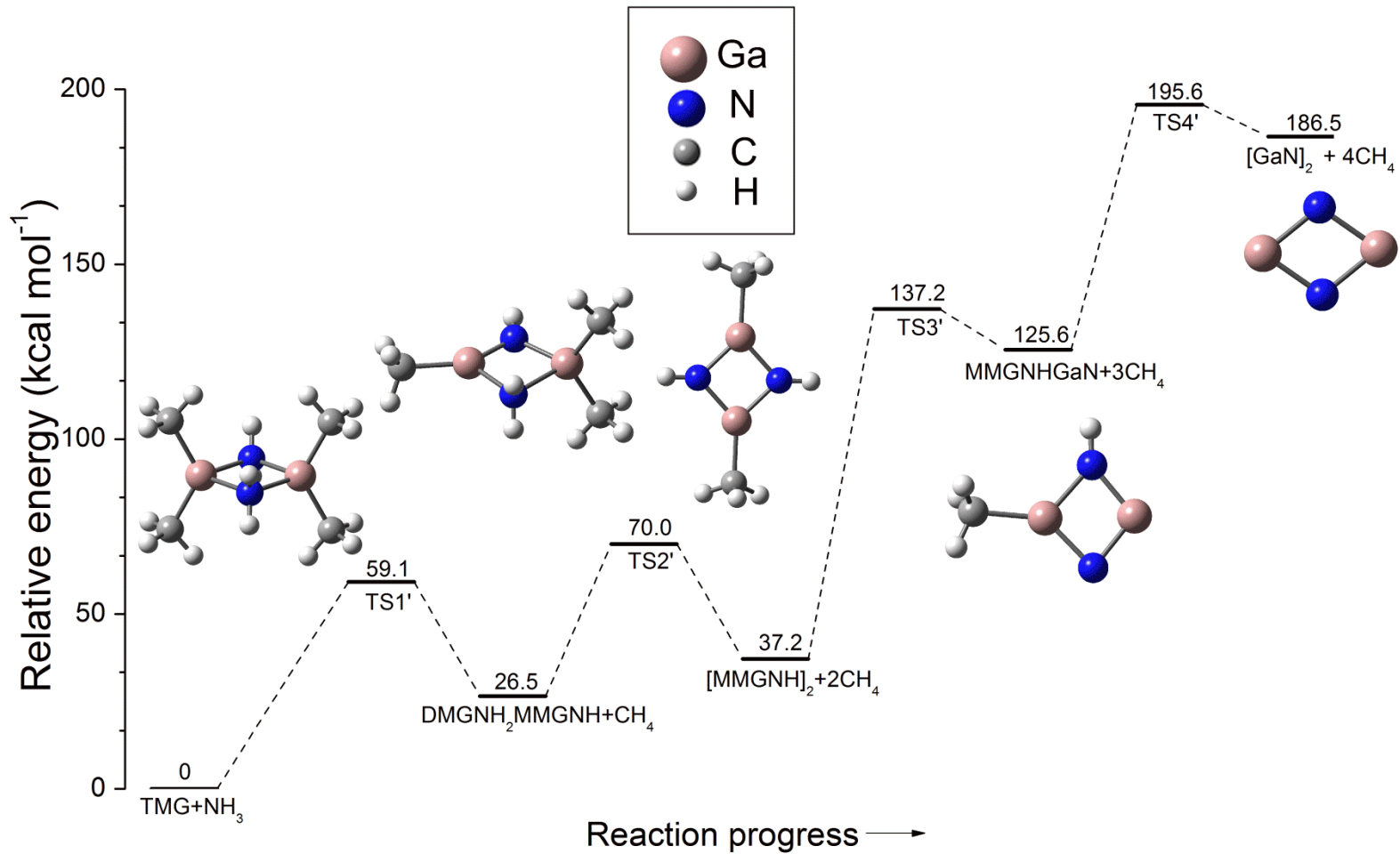
Reaction path	Reactions
Path 1	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : \text{NH}_3$
	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 + \text{CH}_4$
	$2\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \rightarrow [\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$
	$3\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 : \text{NH}_2 \rightarrow [\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3$
Path 2	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3$
	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{GaCH}_3 + \text{CH}_3$
	$\text{GaCH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$
Path 3	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{GaCH}_3\text{NH} + \text{CH}_4$
	$\text{GaCH}_3\text{NH} \rightarrow \text{GaN} + \text{CH}_4$

加合物的分解和聚合路径path 1



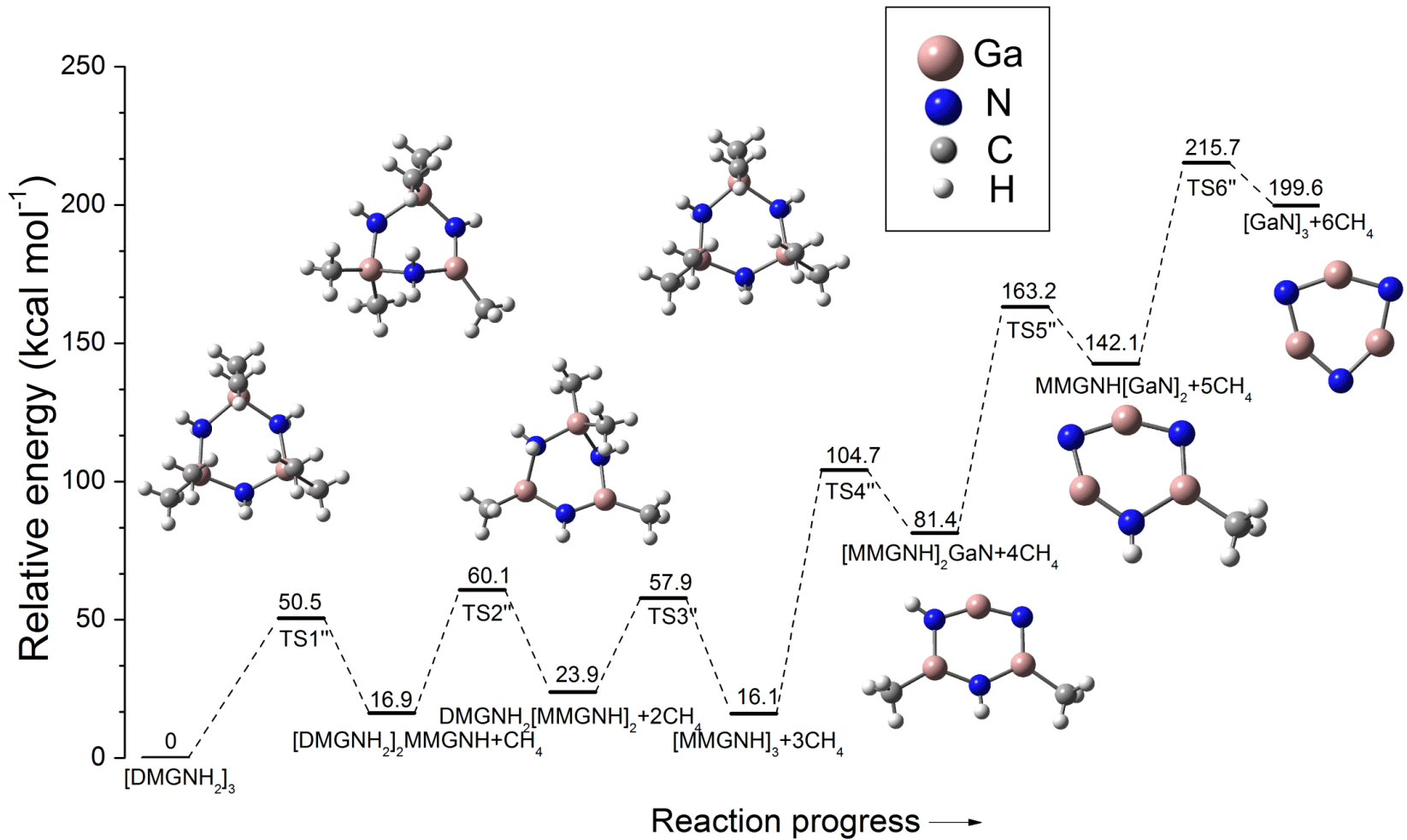
TMG+NH₃加和反应路径的相对势能图

低聚物的分解路径 path 2



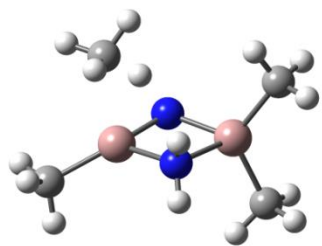
[DMGNH₂]₂分解路径的相对势能图

低聚物的分解路径 path 3

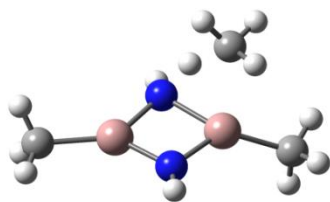


[DMGNH₂]₃分解路径的相对势能图

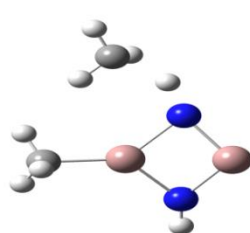
path 2和3过渡态结构



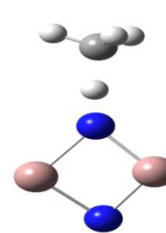
TS1'



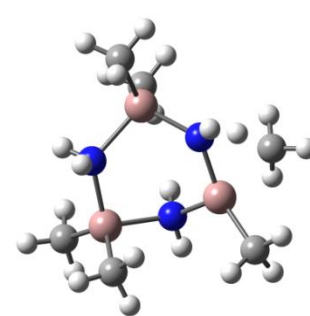
TS2'



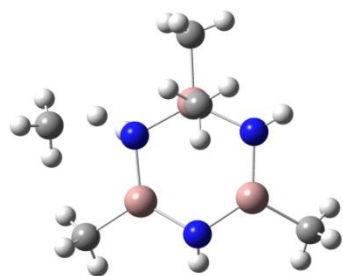
TS3'



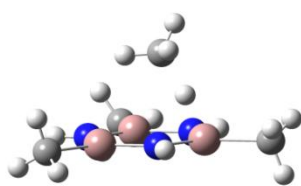
TS4'



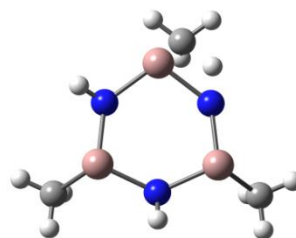
TS1''



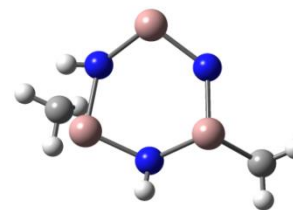
TS2''



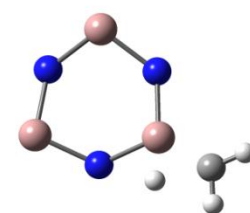
TS3''



TS4''



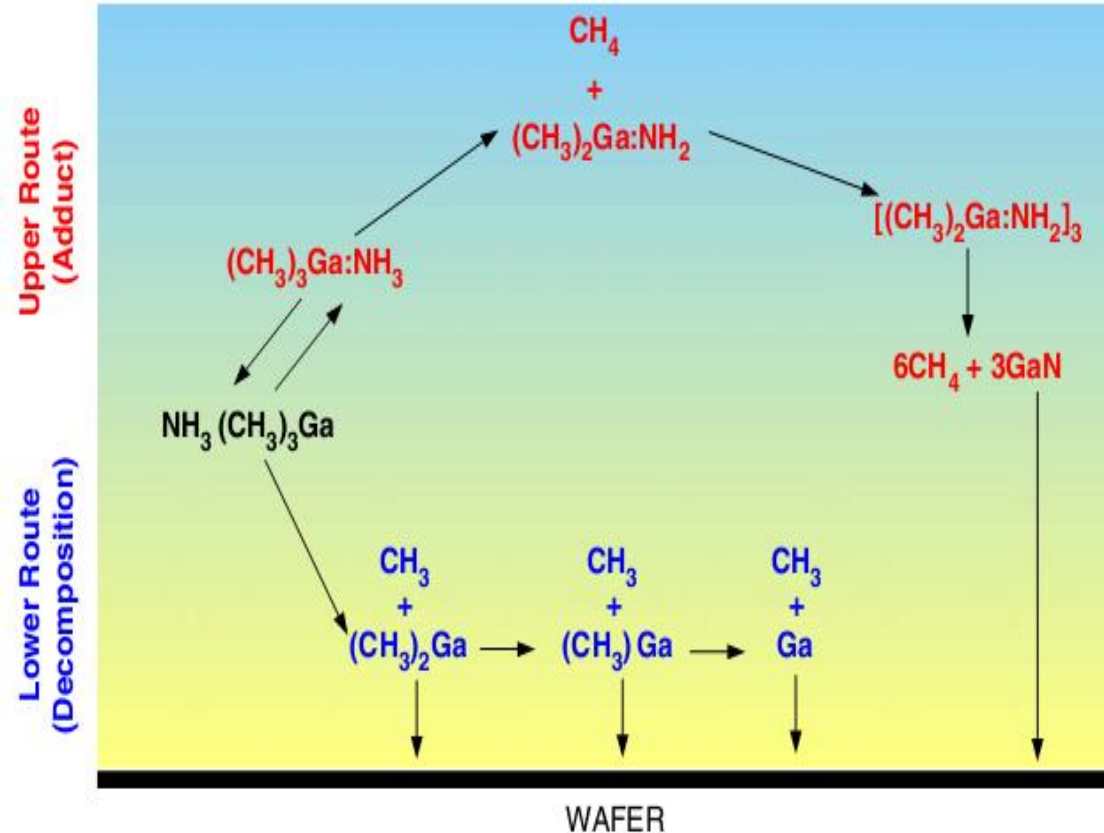
TS5''



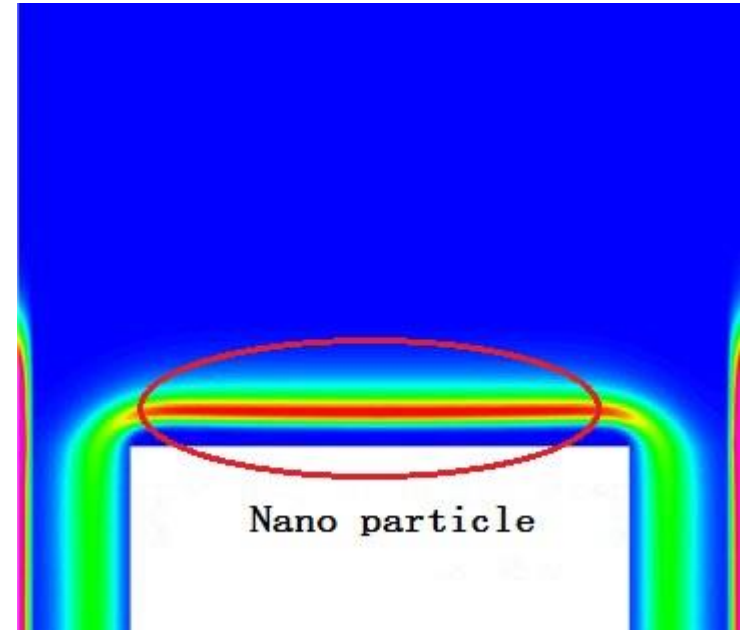
TS6''

[DMGNH₂]₂和[DMGNH₂]₃分解路径中的过渡态结构示意图

CVD-GaN外延存在问题



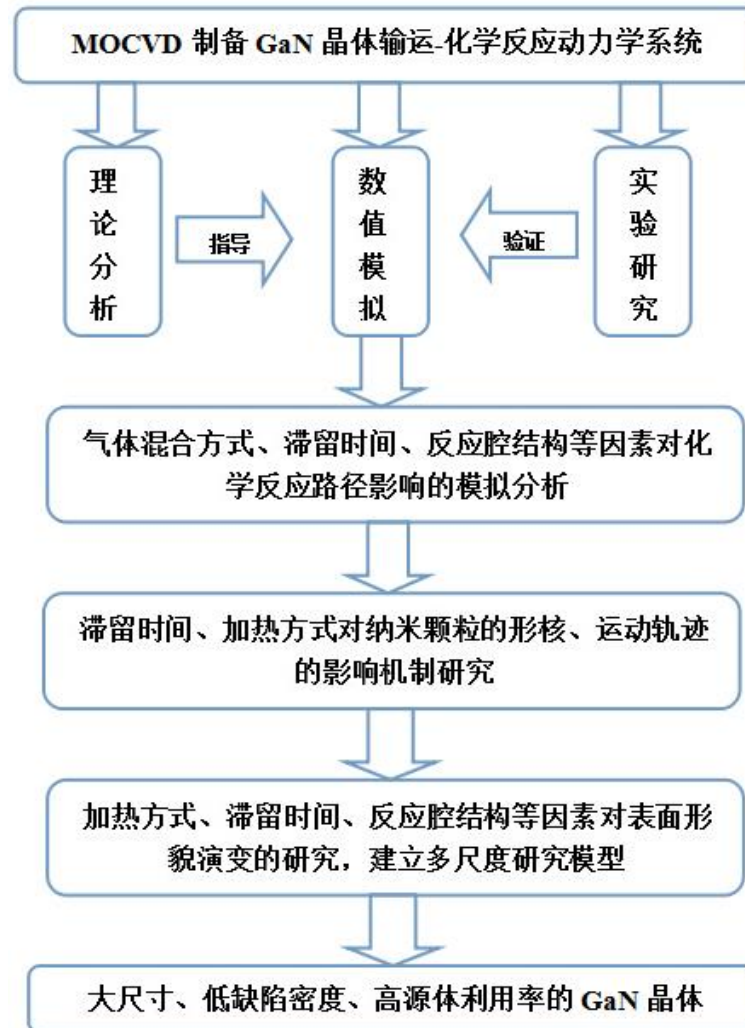
Chemical reaction in the MOCVD



气相寄生反应的危害:

- 降低原材料利用率
- 增加外延层内的缺陷

技术路线



主要研究内容

以数值传热学、化学反应动力学、计算流体力学等学科为基础，以LED用GaN晶片制备中的运输-化学反应动力学过程为研究对象，以数值模拟为主要研究手段，主要研究内容：

- MOCVD生长GaN加合反应路径的密度泛函理论；
- 反应炉腔内运输-化学反应动力学；
- 气相副反应产生纳米颗粒的运输机理；
- 复杂的表面沉积反应、沉积表面形状及其动态变化的影响机制。

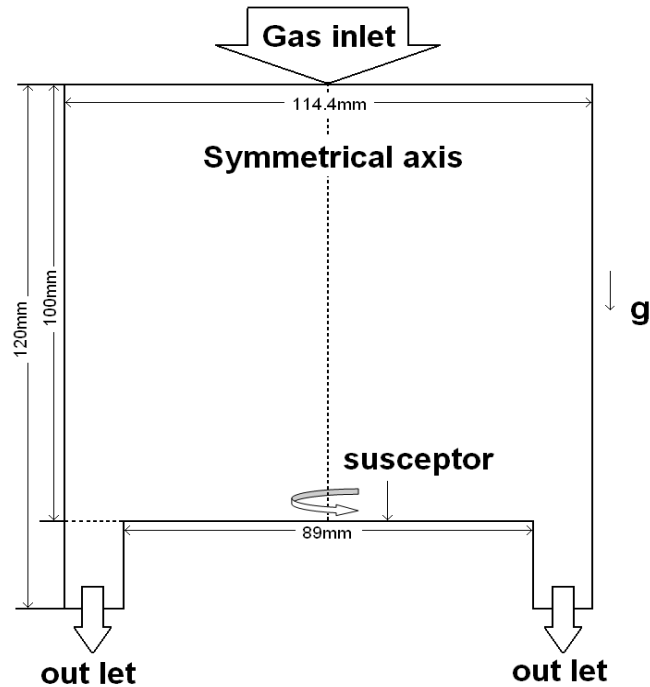
实例分析： 运输-反应动力学分析

生长条件：

TMGa:133 μ mol/min, NH₃:6slm, H₂:7.1slm,
衬底转速1200rpm, 侧壁面温度300K, 衬底
温度1173K, 压强140Torr。

基本假设：

- 1、模拟情况为稳态；
- 2、流体与衬底、反应器壁面为无滑移条件；
- 3、衬底及侧壁面为等温条件；
- 4、流体为不可压缩，流动为层流；
- 5、气体为理想气体，密度变化符合理想气体状态方程。



化学反应动力学原理

质量作用定律



反应速率方程：
$$r = k \prod_i C_{A_i}^{\alpha_i}$$

阿伦尼乌斯定律

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$k = A_0 T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

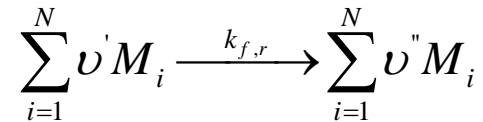


气相化学反应数学模型

层流有限速率模型

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r}$$

第r个反应



$$\vec{R}_{i,r} = \nu'_{i,r} k \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}}$$

$$k = A_0 T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

控制方程和边界条件

控制方程通用形式
$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho U\Phi) = \text{div}(\Gamma_{\Phi} \text{grad}\Phi) + S_{\Phi}$$

1. 连续性方程
$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v_r) + \frac{\rho v_r}{r} = 0$$

2. 动量方程

沿轴向：
$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r\rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho v_r v_x) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r\mu \left(2\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x} \right) \right] + \rho g$$

沿径向：
$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r\rho v_x v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r\mu \left(2\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r\mu \left(\frac{\partial v_r}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial r} \right) \right]$$

控制方程和边界条件

3. 能量方程

$$\rho c_p \left(v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

4. 组分输运方程

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} x_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + R_i$$

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla x_i$$

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r}$$

x : 横向坐标, r : 径向坐标, v_r : 径向速度, v_x : 横向速度, ρ : 气体的密度, p : 压强, μ : 动力粘度, k : 热传导系数, c_p : 定压比热容, T : 温度, x_i : 某一气体的摩尔分数, $c = \rho/M_w$, 气体的总浓度, M_w : 某一气体的分子量, λ : 扩散系数, k_t : 热扩散系数。

控制方程和边界条件

(a) 反应器壁面

$$v_x = 0, v_r = 0, v_\theta = 0; T = T_w, \frac{\partial x_i}{\partial n} = 0$$

T_w : 壁面温度, n : 壁面法矢量, x_i : 组分气体的摩尔分数

(b) 反应器衬底

$$v_x = 0, v_r = 0, v_\theta = \omega; T = T_s, \frac{\partial x_i}{\partial x} = 0$$

(c) 反应器入口

$T_{in} = T_w$, 浓度、速度为固定值。

(d) 反应器出口：压力

气相化学反应模型

GaN生长的气相反应路径

No.	Reactions	k0	Ea(J/mol)	n
G1	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : \text{NH}_3$	1×10^{12}	0	0
G2	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 : \text{NH}_2 + \text{CH}_4$	10^{13}	1.3408×10^5	0
G3	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 : \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3$	1.0×10^{14}	7.7515×10^4	0
G4	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3$	3.47×10^{15}	2.4895×10^5	0
G5	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Ga} \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	8.7×10^7	1.4818×10^5	0
G6	$\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	2.9×10^2	3.6034×10^4	3.1
G7	$\text{H} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4$	2.4×10^{22}	0	-1

其中： K_0 是指前因子；速率常数， n 是温度指数； R 是气体常数

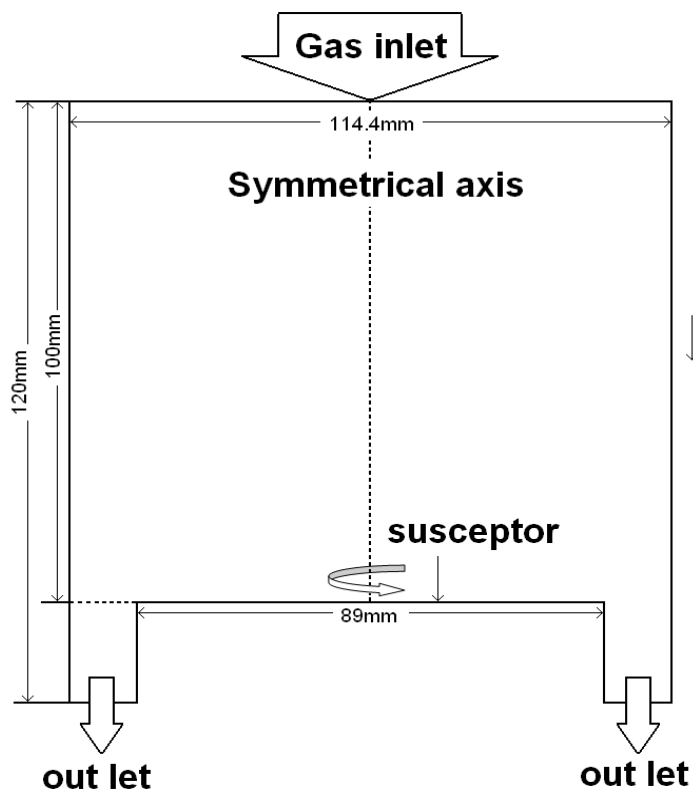
表面化学反应模型

GaN生长的表面反应路径

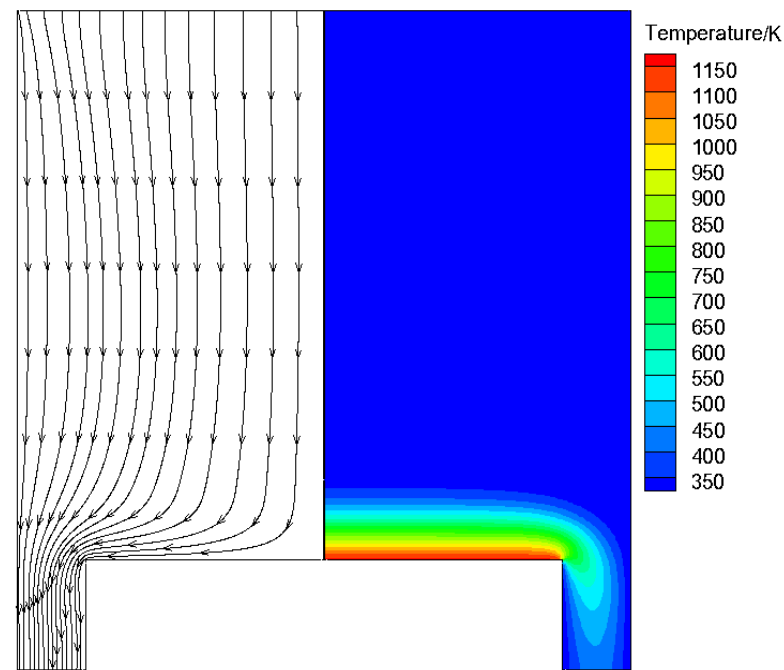
No.	Reactions	k_0	E_a
S1	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 3\text{CH}_4$	$s=1$	0.0
S2	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3:\text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 3\text{CH}_4$	$s=1$	0.0
S3	$\text{GaCH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$s=1$	0.0
S4	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 2\text{CH}_4 + 1/2\text{H}_2$	$s=1$	0.0
S5	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2:\text{NH}_2 \rightarrow \text{GaN} + 2\text{CH}_4$	$s=1$	0.0

S代表表面空位

流场/热场分布

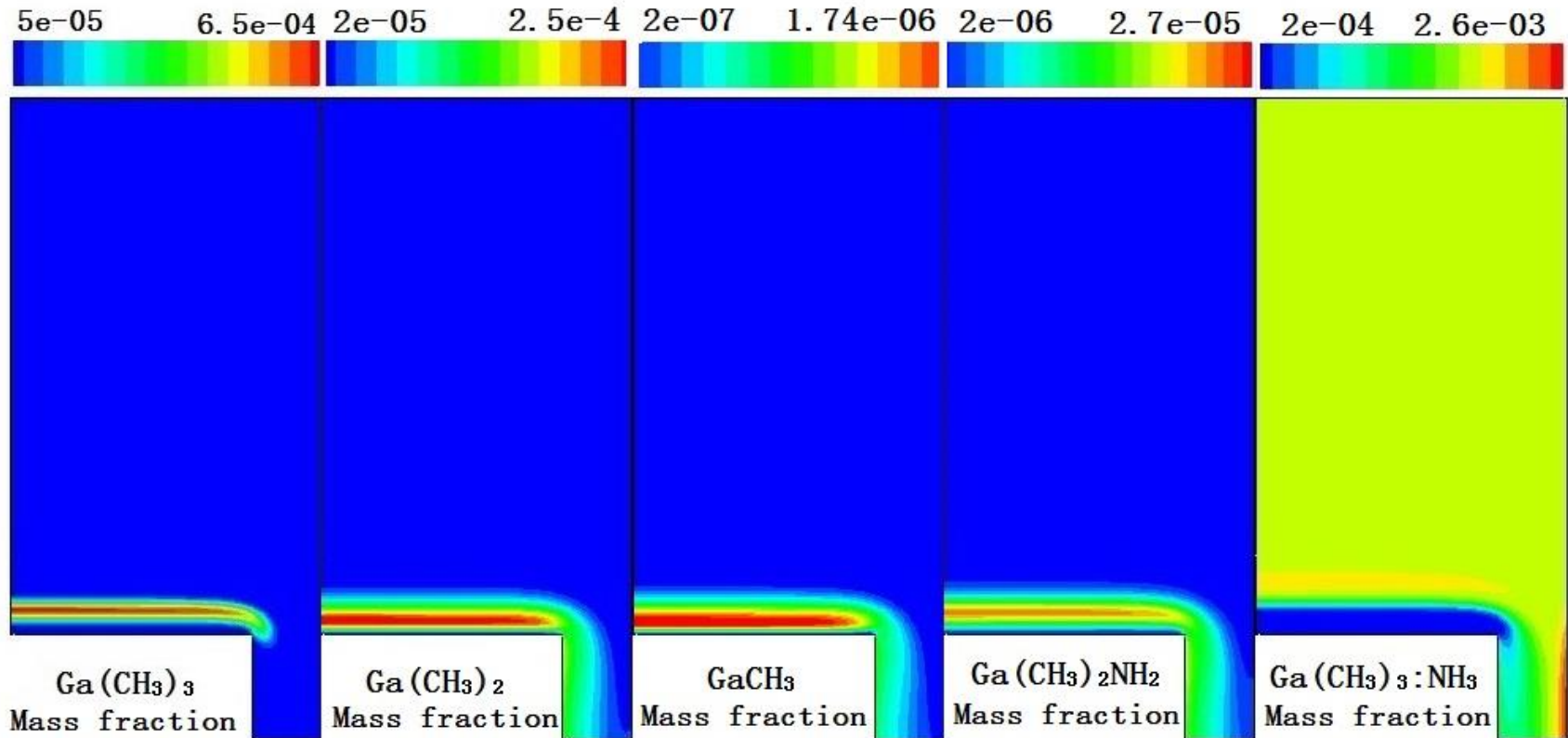


高速转盘式反应器（RDR）结构简图



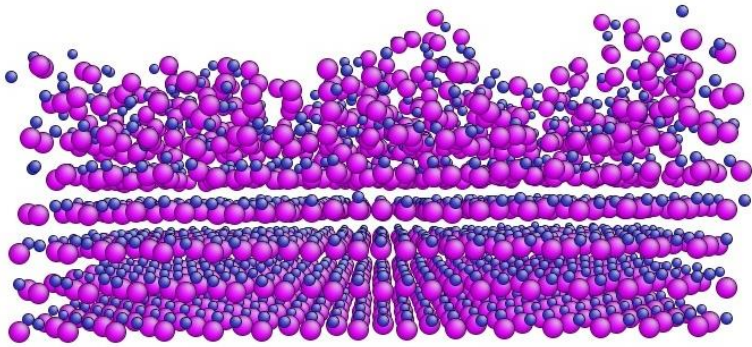
RDR反应器内部流场和温度场

反应腔内物质分布

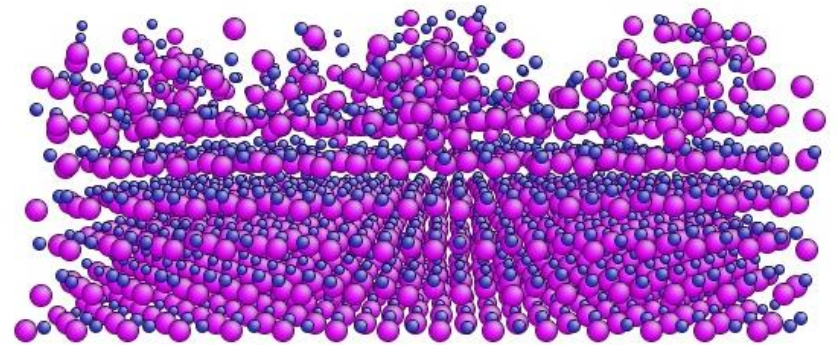


基准条件下RDR中含Ga物质的质量分数分布图

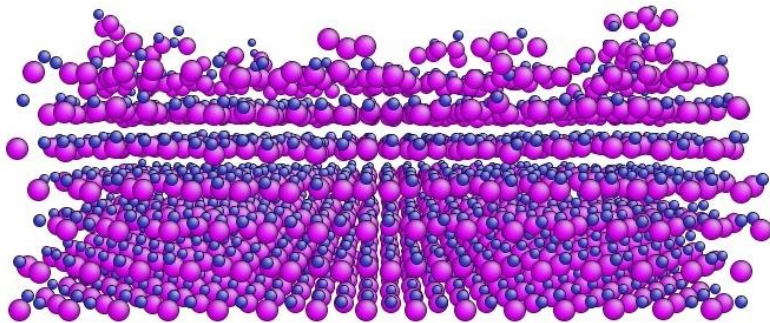
GaN薄膜生长初期表面形貌MD研究



a



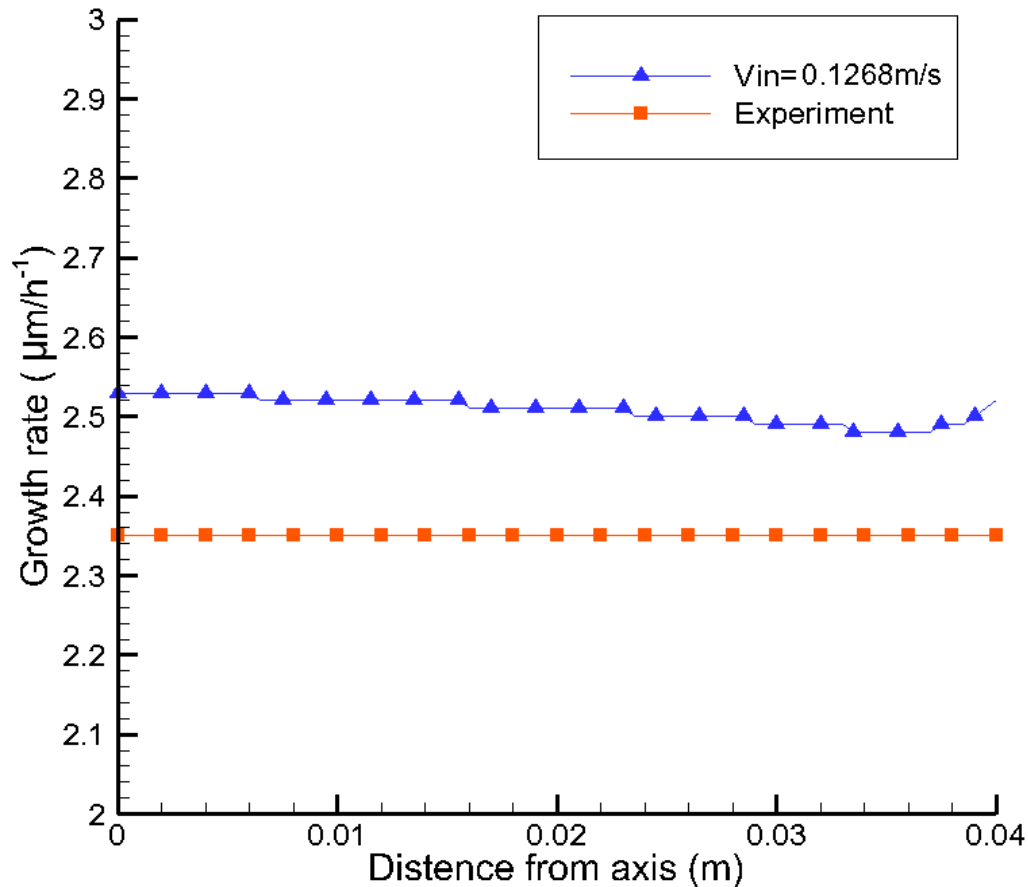
b



c

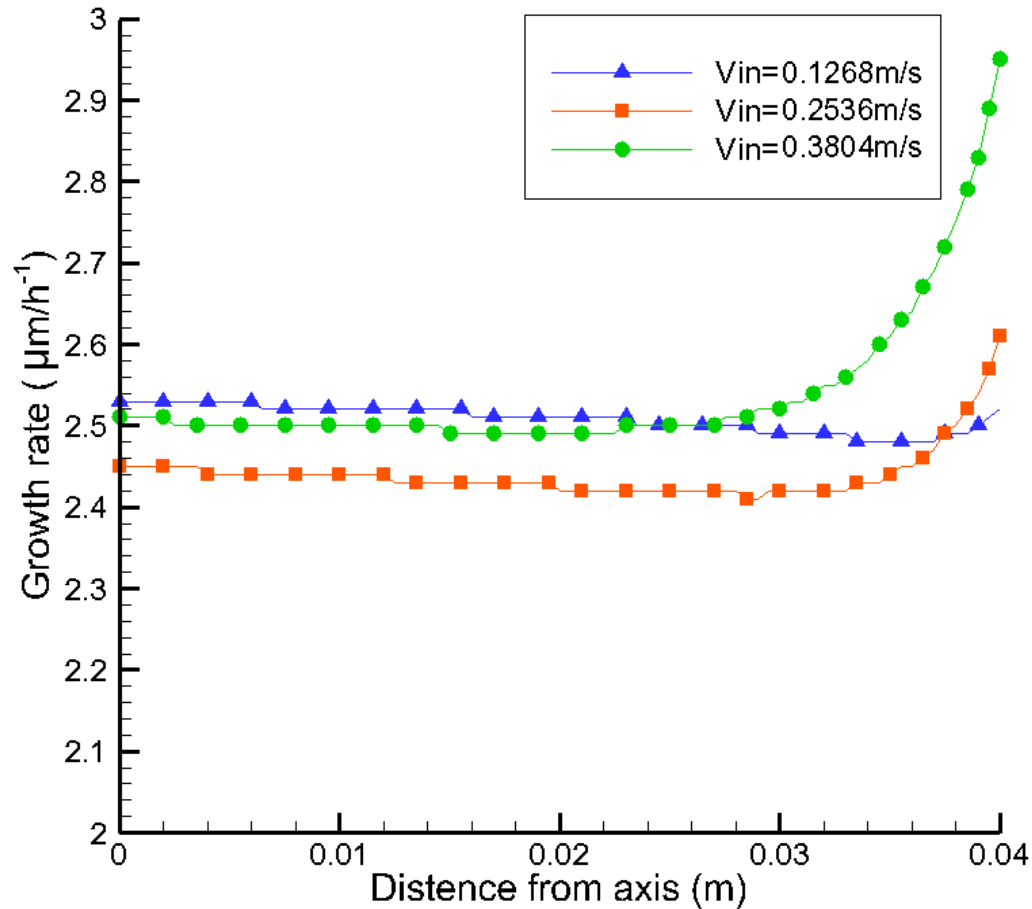
相同温度下V/III比例对GaN生长的影响,
(a)、(b)、(c)的V/III分别为1.2,1.8,2.4

薄膜沉积速率



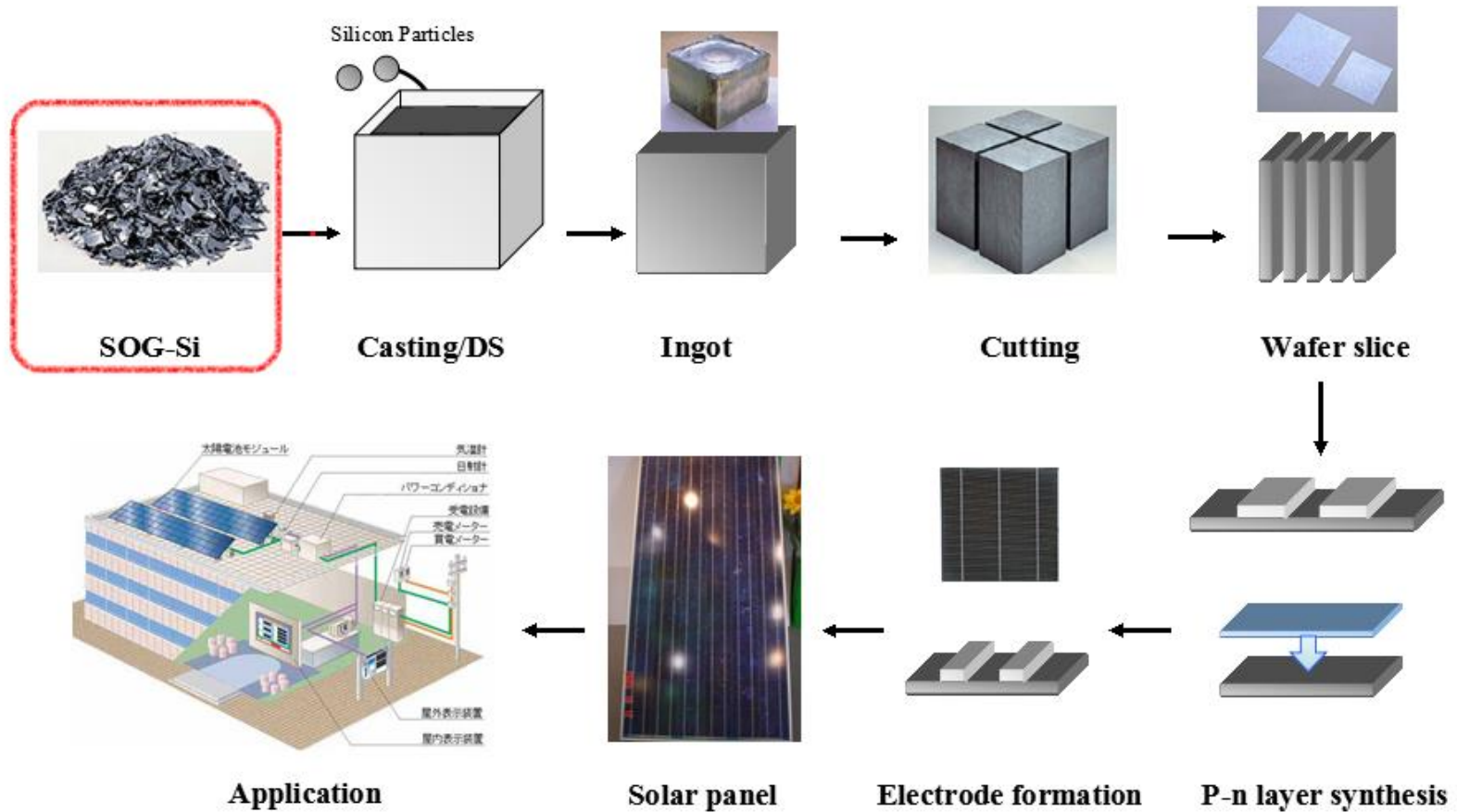
基准RDR反应器 (H=100mm) 沿衬底径向的生长速率

流速对沉积速率影响

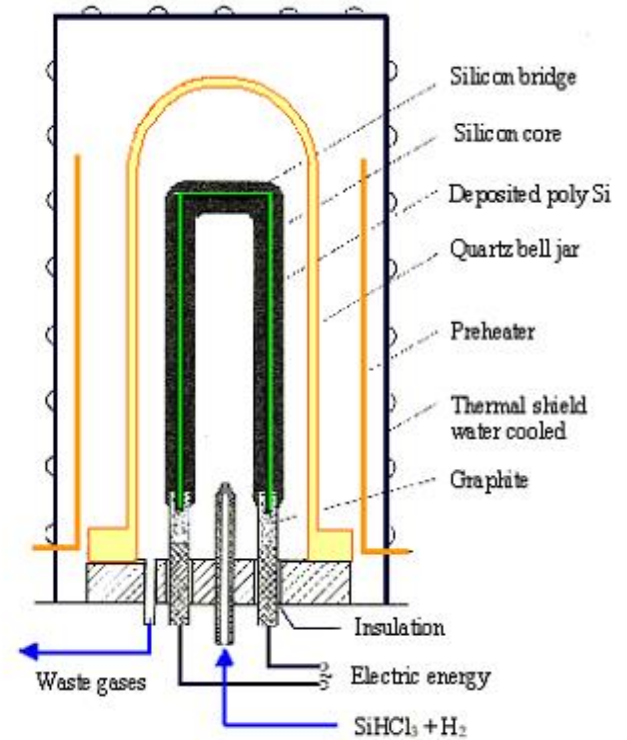


RDR反应器进口流速对沉积速率的影响

CVD-Polysilicon(PV)应用



多晶硅棒料生产设备



西门子反应器结构图

CVD-Polysilicon存在问题

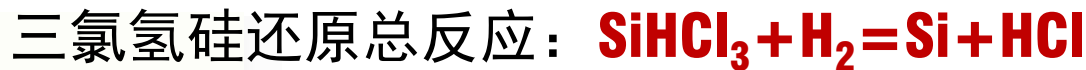
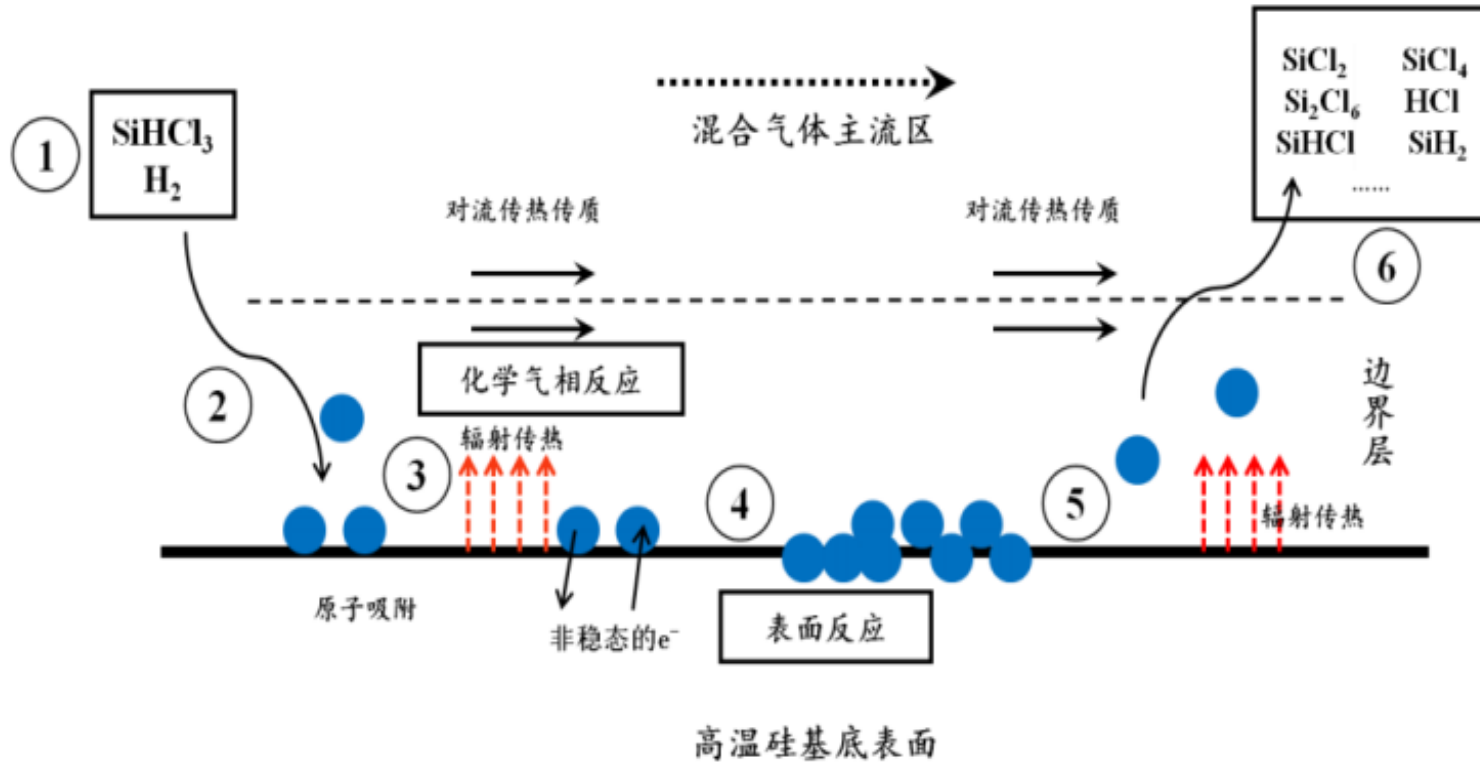


还原炉的倒棒现象



多晶硅的“爆米花”现象

CVD-Polysilicon沉积过程

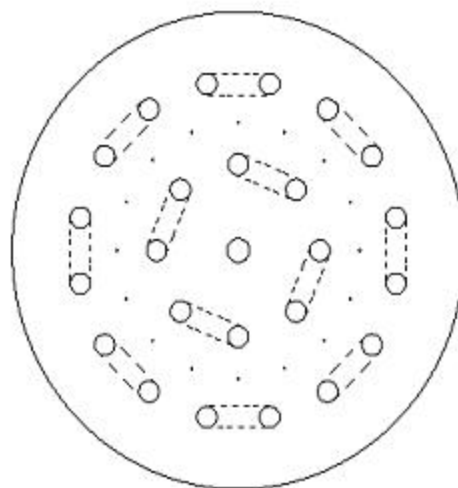


CVD-Polysilicon 气相化学反应路径分析

- 1) $\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{SiCl}_2$
- 2) $\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2$
- 3) $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiHCl} + \text{HCl}$
- 4) $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{ClSiSiCl}_3$
- 5) $\text{H}_2\text{ClSiSiCl}_3 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{SiHCl}$
- 6) $\text{H}_2\text{ClSiSiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{SiH}_2$
- 7) $\text{SiCl}_4 + \text{SiHCl} \rightarrow \text{Si}_2\text{HCl}_5$
- 8) $\text{Si}_2\text{HCl}_5 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_2$
- 9) $\text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6$

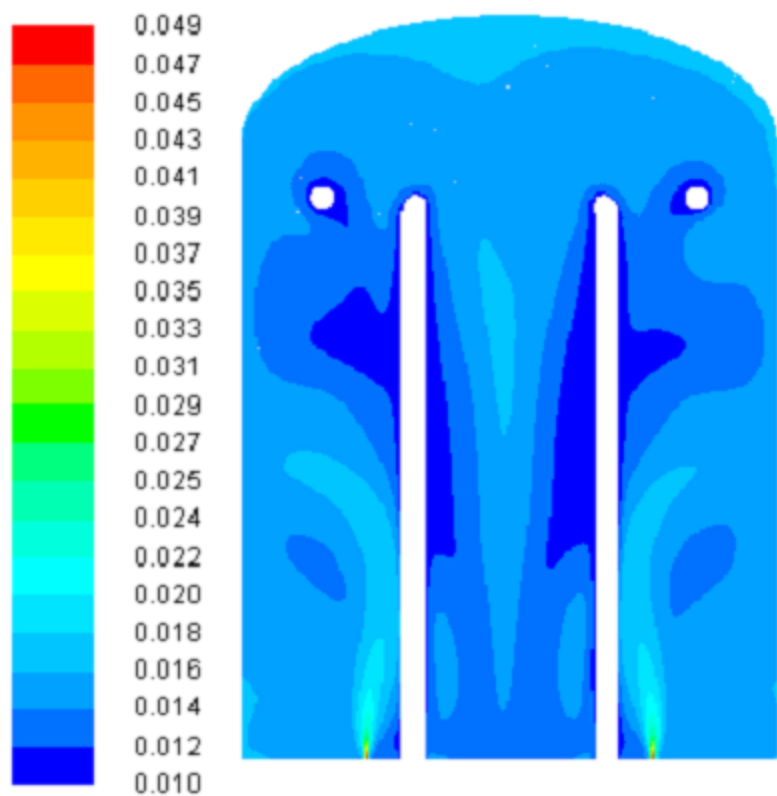


多晶硅还原炉结构

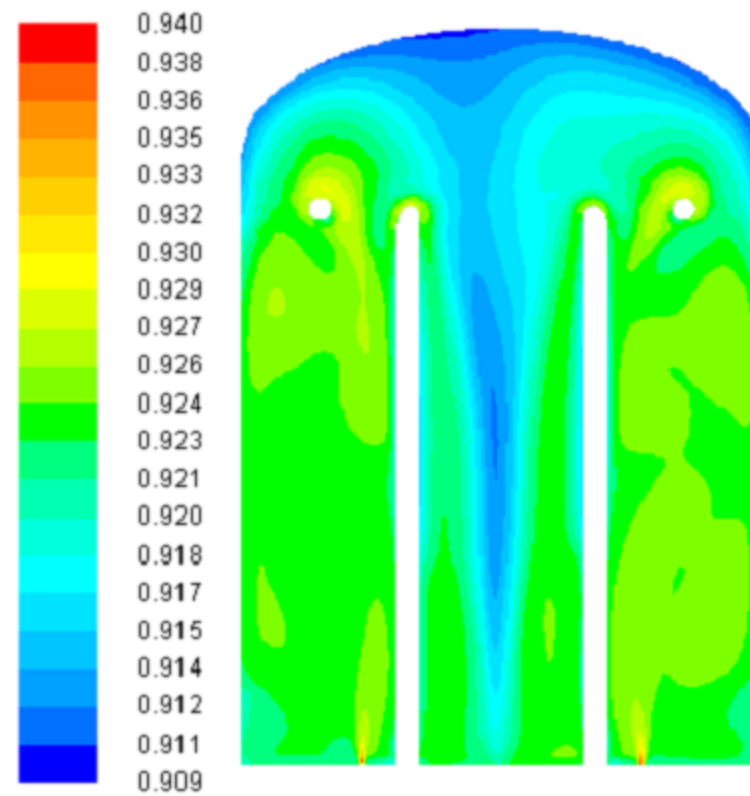


(a) 多晶硅还原炉结构图 (b)还原炉底盘结构图 (c)硅棒结构图

CVD炉腔物质分布

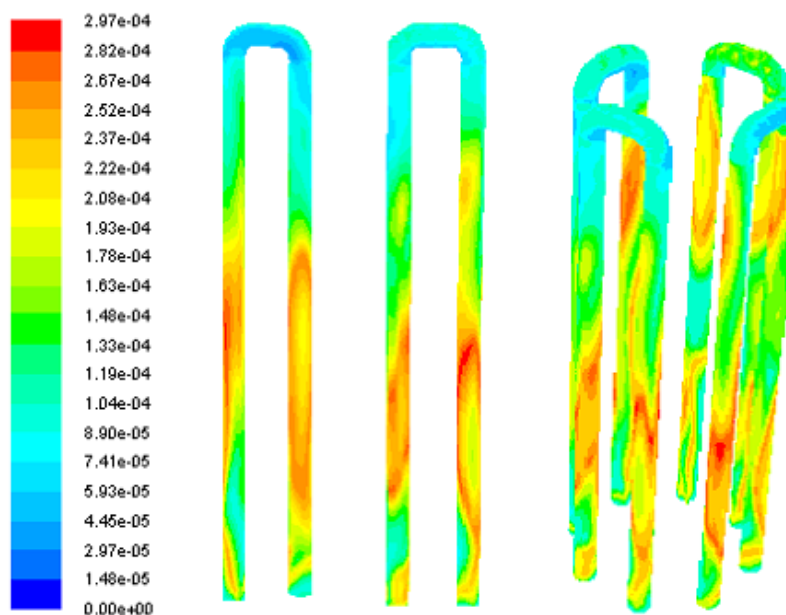


(a) SiHCl_3 摩尔分数分布图

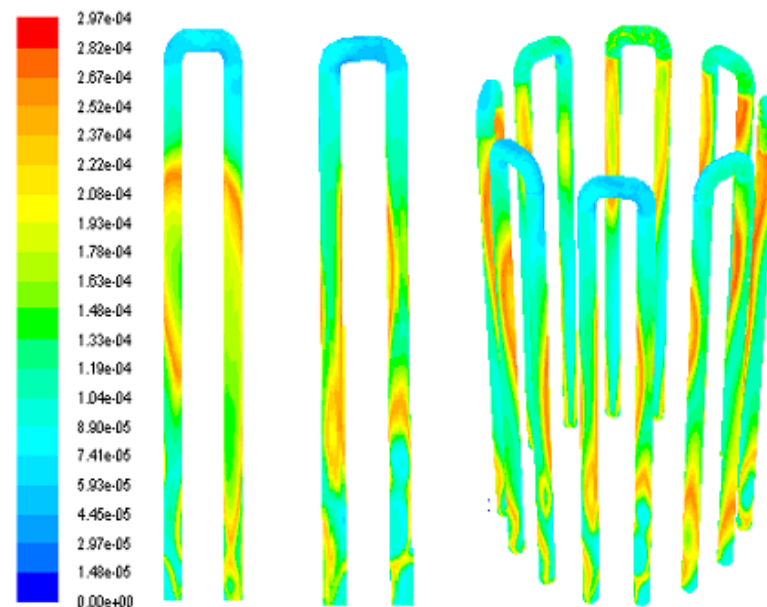


(b) H_2 摩尔分数分布图

硅沉积速率的分布



(a) 内环硅沉积速率的分布



(b) 外环硅沉积速率的分布