

國立交通大學

工學院碩士在職專班

精密與自動化工程組

碩士論文

脈衝壓化學氣相沈積製程傳輸現象之模擬研究



**Simulation of the Transport Phenomena in a Pulsed-Pressure
Chemical Vapor Deposition (PPCVD) Process**

研究生：林宗漢

指導教授：吳宗信 博士

民國九十七年一月

脈衝壓化學氣相沈積製程傳輸現象之模擬研究

**Simulation of the Transport Phenomena in a Pulsed-Pressure
Chemical Vapor Deposition (PPCVD) Process**

研究生：林宗漢

Student : Tsung-han Lin

指導教授：吳宗信

Advisor : Dr. Jong-Shinn Wu

國立交通大學

工學院碩士在職專班精密與自動化工程組

碩士論文

A Thesis

Submitted to Precision and Automation Engineering College
of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Mechanical Engineering

January 2008

NCTU, Taiwan

民國九十七年一月

誌謝

在交大度過了兩年半的研究生生活，受到許多人的幫忙與協助，特別要感謝指導教授吳宗信老師的指導，不辭辛勞地在晚上的時間指導我這個在職班的學生。從老師身上學習到研究的方法及積極態度，使我在未來研究的道路上能更有效率。同時也要感謝口試委員陳慶耀教授、黃俊誠老師、江仲驊老師在口試的過程中給予指導及寶貴意見，使本論文能更充實，對個人未來撰寫研究報告也有莫大的幫助。還要感謝國家太空中心陳彥升博士提供 UNIC-UNS 程式，使我的研究得以順利進行。

此外也要感謝祭哥、凱文、孟樺指導、幫助我解決在程式上遇到的困難，使我能順利完成論文。已畢業的學長曾坤璋、邵雲龍、育進、百彥、偉豪，以及研究室博士班的前輩，李允民、周欣芸、李富利、洪捷祭、許哲維、鄭凱文、江明鴻、胡孟樺、邱沅明、林雅茹學長姊的指導，使我在研究的過程中受惠良多。正勤、士傑、志良、玫琪、丞志、育宗、政霖、穎志、必任、俊傑、逸民學弟妹們以及助理于恩，多虧有你(妳)們的協助及支援，使我能順利執行研究生的必要工作。來自紐西蘭的訪問學者 Hadley，與你一同討論研究上的問題不僅激發許多點子，也給予我語言能力練習的機會。我的研究所生活因為有你們而充實、快樂。

在這研究所的生活中，最好的同伴、戰友們，勁全、維呈、昇汎、又寧、柏勝，和你們一起奮鬥打拼、一起睡在研究室的生活是我難忘回憶，研究生的生活也因此增添許多樂趣。以及精密專班的同學崇文、星雲、歐陽宏、耀琮、劉俊宏、少朋、強國、建德、財能、雄爺，能和你們一起修課、實作、分組討論的求學生活以及學期結束聚餐，是我研究所美好的體驗。

此外要感謝我在中山科學研究院的副所長楊睦雄博士、組長郭正山博士、小組長蔡文樟博士，除了特准我在職進修，更體恤我晚上到學校作研究，而調整工作內容，減少我的出差勤務。李長奇博士、謝政道博士及林恆博士感謝你們在論文及研究方法上給我的幫助，讓我能順利完成研究論文寫作。子翔學長、祁凌學長、信璋學長、富翔、俊宏、榕崧、明賢與你們一同在交大奮鬥使得修課生活充滿樂趣。

最後要感謝我的家人及立娟，陪伴我度過研究所的兩年半，不論順利或受挫都在我身邊為我加油打氣，你們是我心靈上最大的支柱，有了你們，我才能順利完成學業。

林宗漢 謹誌

2008 年 1 月于風城

脈衝壓化學氣相沈積製程傳輸現象之模擬研究

研究生：林宗漢

指導教授：吳宗信 博士

國立交通大學

工學院碩士在職專班精密與自動化工程組

摘要

脈衝壓化學氣相沉積 (PPCVD) 製程，在先前的研究就已經被證實它與傳統的熱化學氣相沉積過程相比，可以產生高度均勻的沈積薄膜。此外，實驗研究發現，PPCVD製程有非常高的反應物轉換效率，甚至可高達 95 %。在擴大規模(Scale up)的過程中，為了使PPCVD在薄膜沈積過程中成為一個真正可行的工具，非常需要詳細瞭解PPCVD製程傳輸現象。在本論文中，使用平行化的Navier-Stokes equation solver來模擬一個典型PPCVD製程中流體傳輸細微的變化。在泵工作的過程下，模擬的時間達 0.1 秒。試驗條件包括固定上游全壓 (10^5 Pa) 和全溫 (300K) 和各種反應器壓力(背壓)從 10^2 到 10^4 Pa，基板溫度從 300K至 800K。在PPCVD反應器內可發現非常複雜的瞬時流場，並討論其可能性。在本論文中也評論使用Navier-Stokes equation solver求解PPCVD製程的效度。

**Simulation of the Transport Phenomena in a Pulsed-Pressure Chemical Vapor
Deposition (PPCVD) Process**

Student: T. H. Lin

Advisor: Dr. Jong-Shinn Wu

Precision and Automation Engineering College of Engineering
National Chiao-Tung University

Abstract

Previously pulsed-pressure chemical vapor deposition (PPCVD) process has been demonstrated it could yield highly uniform thin film deposition as compared to conventional thermal chemical vapor deposition process. In addition, very high material conversion efficiency up to 95% was found experimentally. To scale up the process as a practical tool in thin film deposition, detailed understanding of transport phenomena of PPCVD process is strongly required. In this thesis, a parallelized Navier-Stokes equation solver is used to simulate the detailed transient flow structures in a typical PPCVD process during the pump-up process up to 0.1 seconds. Test conditions include fixed upstream stagnation pressure (100,000 Pa) and temperature (300K) and various initial background pressures in the range of 100 through 1,000 Pa. In addition, substrate temperature ranges from 300K to 800K. Very complicated transient flow fields are found inside the PPCVD chamber and discussed wherever are possible. Comments on the validity of using Navier-Stokes equation solver for PPCVD are also presented at the end of the thesis.

目錄

	頁次
誌謝	i
中文摘要	ii
英文摘要	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
符號說明	ix
第一章 緒論	1
1.1 研究背景與動機	1
1.2 文獻探討	2
第二章 化學氣相沈積理論與製程分類	4
2.1 化學氣相沈積反應	4
2.2 化學氣相沈積過程的動力學	5
2.3 化學氣相沈積設備基本結構	11
2.4 依反應器壓力分類	11
2.5 依能量來源分類	14
2.6 其它特殊目的的化學氣相沈積設備	16
第三章 數值方法	20
3.1 統御方程式	20
3.2 數值方法	26
3.3 測試條件	26
第四章 結果與討論	30
4.1 瞬時流場的 2-D 結果	30
4.2 流場現象分析	43
4.3 均勻度分析	67
第五章 結論及未來研究方向	70
參考文獻	72

表目錄

		頁次
表 3-1	模擬條件矩陣·····	29
表 4-1	震波速度理論結果與模擬結果比較表·····	66



圖目錄

		頁次
圖 2.1	化學氣相沈積中動力學環節示意	6
圖 2.2	容器內氣體流速分布與邊界層示意圖	7
圖 2.3	化學氣相沈積的自然對流示意圖	9
圖 2.4	常壓化學氣相沈積反應器示意圖	12
圖 2.5	低壓化學氣相沈積示意圖	13
圖 2.6	簡單 PECVD 示意圖	14
圖 2.7	ECR CVD 示意圖	15
圖 2.8	噴灑熱分解 CVD 示意圖	17
圖 2.9	MOCVD 示意圖	18
圖 2.10	PPCVD 反應器示意圖及間歇式供應反應物 CVD 示意圖	19
圖 3.1	流體流過一控制體積	21
圖 3.2	脈衝壓化學氣相沈積反應器尺寸的示意圖	28
圖 3.3	PPCVD 格網示意圖	29
圖 4-1	PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場壓力分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $T_w=800$ K， $t=100$ μ s(a) $P_r=100$ ；(b) $P_r=200$ ；(c) $P_r=400$ ；(d) $P_r=10^3$ ；(e) $P_r=10^4$	31
圖 4-2	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場壓力分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r/P_s=0.001$ ， $t=75$ μ s(a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；(c) $T_w=800$ K	33
圖 4-3	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場壓力分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r/P_s=0.001$ ， $t=400$ μ s(a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；(c) $T_w=800$ K	34
圖 4-4	PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場密度分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $T_w=800$ K， $t=100$ μ s(a) $P_r=100$ ；(b) $P_r=200$ ；(c) $P_r=400$ ；(d) $P_r=10^3$ ；(e) $P_r=10^4$	36
圖 4-5	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場密度分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $t=100$ μ s(a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；(c) $T_w=800$ K	37
圖 4-6	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場密度分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $t=200$ μ s(a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；(c) $T_w=800$ K	38
圖 4-7	PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場馬赫數分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $T_w=800$ K， $t=100$ μ s(a) $P_r=100$ ；(b) $P_r=200$ ；(c) $P_r=400$ ；(d) $P_r=10^3$ ；(e) $P_r=10^4$	40
圖 4-8	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場馬赫數分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $t=100$ μ s(a)	41

	$T_w=300K$; (b) $T_w=500K$; (c) $T_w=800K$	
圖 4-9	PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場馬赫數分布圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $t=400 \mu s$ (a) $T_w=300K$; (b) $T_w=500K$; (c) $T_w=800K$	42
圖 4-10	PPCVD近場流場現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=10 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 速度向量圖	44
圖 4-11	PPCVD近場流場現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=15 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 速度向量圖	45
圖 4-12	PPCVD近場流場現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=45 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 速度向量圖	46
圖 4-13	Barrel Shock 示意圖	48
圖 4-14	PPCVD流場震波現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=60 \mu s$ (a) 壓力分布圖 ; (b) 密度分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ;	50
圖 4-15	PPCVD流場震波現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=85 \mu s$ (a) 壓力分布圖 ; (b) 密度分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ;	51
圖 4-16	PPCVD流場震波現象示意圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=94 \mu s$ (a) 壓力分布圖 ; (b) 密度分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ;	52
圖 4-17	PPCVD流場剖面分析示意圖 (a) 沿對稱軸剖面 ; (b) 沿襯底剖面 ;	55
圖 4-18	PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=10 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 水平速度分布圖 ;	56
圖 4-19	PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=50 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 水平速度分布圖 ;	57
圖 4-20	PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=75 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 水平速度分布圖 ;	58
圖 4-21	PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=95 \mu s$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 水平速度分布圖 ;	59
圖 4-22	PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖, $P_s=10^5$ pa, $T_s=300K$, $T_r=300K$, $P_r=100pa$, $T_w=800K$, $t=30 ms$ (a) 密度分布圖 ; (b) 壓力分布圖 ; (c) 馬赫數分布圖 ; (d) 水	60

	平速度分布圖；	
圖 4-23	PPCVD沿襯底所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ ， $T_w=800K$ ， $t=96 \mu s$ (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；	61
圖 4-24	PPCVD沿襯底所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ ， $T_w=800K$ ， $t=15 ms$ (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；	62
圖 4-25	PPCVD沿襯底所得流場剖面圖物理性質平均值， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ (a) $T_w=300K$ ；(b) $T_w=500K$ ；(c) $T_w=800K$ ；	63
圖 4-26	PPCVD沿襯底所得流場剖面圖物理性質平均值， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $T_w=800K$ (a) $P_r=100pa$ ；(b) $P_r=200pa$ ；(c) $P_r=400pa$ ；	64
圖 4-27	shock tube 中各參數定義示意圖	66
圖 4-28	PPCVD基座襯底前均勻度變化圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ ， $T_w=800K$ ，(a) 密度均勻度；(b) 壓力均勻度；	68
圖 4-29	PPCVD基座襯底前均勻度變化圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ ， $T_w=300K$ ，(a) 密度均勻度；(b) 壓力均勻度；	69



符號說明

ρ	: 反應氣體密度
μ	: 流體動黏滯係數
Φ_v	: 消散函數
ν	: 運動黏滯係數
τ_w	: 近壁面剪應力
δ	: 邊界層厚度
A	: 面積
d	: 特徵長度
D_i	: 擴散係數
g	: 重力加速度
J_i	: 擴散通量
k	: 熱傳導係數
m	: 質量
n_i	: 莫耳體積濃度
p_i	: i 組成的分壓
R	: 氣體常數
Re	: 雷諾數
t	: 時間
v_r, v_θ, v_z	: r、 θ 、z 方向速度分量
u^*	: 摩擦速度
V	: 速度向量
v	: 流體速度
(s)	: 表示固態化合物
(g)	: 表示氣態化合物

第一章 緒論

1.1. 研究背景與動機

本論文主要研究方向是在脈衝壓化學氣相沈積(pulse pressure chemical vapor deposition, PPCVD)設備反應器(Reactor)內流場及其傳輸現象的探討。

在Krumdieck及Rishi Raj(紐西蘭Canterbury大學教授及其研究團隊)的實驗中採用PPCVD的製程進行有機金屬薄膜沈積[Krumdieck, 2001]。實驗結果說明PPCVD製程對薄膜沈積的均勻度有提升效果。因此吾人欲從PPCVD反應器的流場傳輸現象研究其均勻度與溫度、壓力等條件的關係。

化學氣相沈積製程是近代薄膜材料製備經常使用的一種方法，由於使用範圍相當廣泛，因此化學氣相沈積製程設備種類因應不同的使用目的也就相當的多元化。

除了化學氣相沈積技術之外，物理氣相沈積(physical vapor deposition, PVD)也是常的一種薄膜生成方式，在物理氣相沈積過程中，沈積物的生成是利用某種物理過程產生的，例如物質的熱蒸發或受到粒子轟擊時表面原子的濺射等現象，實現物質從源物質到薄膜的轉移的過程。物理氣相沈積技術中最基本的兩種方式就是上述的蒸發法和濺射法。

化學氣相沈積是與物理氣相沈積相關連但又截然不同的一種薄膜沈積技術，與物理氣相沈積時的情況不同，化學氣相沈積過程多是在相對較高的壓力環境下進行的一種沈積方法，因為較高的壓力有助於提高薄膜的沈積速率。此時，氣體的流動狀態已處於黏滯流(Viscosity flow)狀態。氣相分子的運動路徑不再是直線，而且它在襯底上的沈積機率也不等於100%，而是取決於氣體的壓力、溫度、氣體組成、薄膜表面狀態等多個複雜因素的組合。這一特性決定了化學氣相沈積薄膜可以被均勻地塗覆在複雜零件的表面上，而較少受到陰影效應¹的限制。

利用化學氣相沈積方法，可以製備的薄膜種類範圍很廣，包括固體電子器件所需的各種薄膜，軸承和工具的耐磨塗層，發動機或核反

¹ 陰影效應：是由於蒸發源與襯底之間夾角不同而造成沈積速率亦即沈積的厚度不均勻的效應。

應堆部件的高溫防護塗層等。特別是在高質量的半導體外延技術以及各種介電薄膜的製備中，大量使用了化學氣相沈積技術。同時，這些實際應用又擴大了化學氣相沈積技術的發展，例如在MOS場效應管中，應用化學氣相沈積技術製備的薄膜材料就包括多晶Si、SiO₂、SiN_x等多種不同材料。

化學氣相沈積(CVD)技術之所以被廣泛應用，除了本身對高純度晶態、非晶態的金屬、半導體、化合物薄膜的製備之外，還包括它可以有效地控制薄膜的化學成分、高的生產效率和低的設備成本、運作成本與其他相關工藝具有較好的相容性等優點。

脈衝壓化學氣相沈積(Pulse Pressure Chemical Vapor Deposition, PPCVD)是一種新穎的製程，利用操作漸縮漸擴噴嘴(converge and diverge nozzle, CD nozzle)的閘閥進行氣體的控制，在噴嘴下游進行化學氣相沈積製程。

本論文是針對脈衝壓化學氣相沈積設備中反應器內氣體傳輸現象進行模擬與研究。從模擬結果可以找出脈衝壓化學氣相沈積設備之反應器內流場約在何時達到穩定，從模擬的過程中也可發現反應器內壓力、密度、速度等物理性質的分布及變化，藉此瞭解脈衝壓化學氣相沈積反應器內的傳輸現象。化學氣相沈積—是利用氣相的反應物(先驅物 Precursor)經過分子、原子間的化學反應而產生沈積物的一種方式，這樣的沈積方式經常使用於薄膜的生成，故也常被稱為薄膜化學氣相沈積。

1.2. 文獻探討

在 Susan Krumdieck 和 Rishi Raj 的實驗中，利用脈衝壓有機金屬化學氣相沈積法，以及將液體前驅物(precursor)超音速霧化的方式進行實驗。這個實驗將二氧化鈦層沈積於鎳基襯底上，所使用的實驗設備是冷壁、直立式低壓化學氣相沈積，並搭配間歇性噴流的方式進行實驗。

實驗的結果說明，脈衝壓化學氣相沈積法可用於沈積陶瓷材料(TiO₂)於金屬襯底上。沈積薄膜的成長率可以達到每分鐘 0.5 μm，反應物的轉換效率也可達到 85%。由上述這些結果Krumdieck在文中也推論將脈衝壓化學氣相沈積法應用在工業上，可以達到降低成本的目標

及效果。

在另一篇文獻中 Susan Krumdieck 和 Orfeo Sbaizero 等人所做的實驗，使用氧化鋯、氧化釷穩態(YSZ)沈積在多孔性的鎳基襯底上。在這個實驗中，反應物的轉換效率最高達到 90% 以上，沈積速率可達到每小時 6~7.5 μm 。

這個實驗是利用脈衝壓化學氣相沈積法加上有機金屬電解質進行實驗，YSZ 是製作固體氧化物燃料電池(solid oxide fuel cells, SOFCs)電解質的主要材料，在這個實驗中，Krumdieck 利用脈衝壓有機金屬化學氣相沈積的方法進行產生 YSZ 電極的反應物實驗，提出較節省成本的反應化合物組成，降低製作 SOFCs 的成本。

在 Cave 和 Krumdieck 的研究報告中，利用粒子流的觀點，使用 DSMC 模擬 PPCVD 反應器內流場現象，在 Cave 的報告中，使用不同的惰性氣體進行研究，研究報告中指出 PPCVD 設備在特定的條件下可以使先驅物轉換效率達到 90% 以上，除此之外，研究的結果也指出在特定的條件下，薄膜的均勻度(Uniformity)可以達到 90% 以上。

在 Cave 的研究當中，採用粒子碰撞襯底的次數來計算薄膜的均勻度，其採用之均勻度計算式也在本研究中用來計算不同條件下襯底上流場的均勻度，用來表示可進行反應的反應物均勻度。

1.3. 研究目的

本論文研究主要是針對 PPCVD 製程中，反應器內反應物傳輸現象之模擬，且模擬的時間是在閘閥開啟至 100 ms。是模擬反應物注入時間內(Injection time)，流場的傳輸現象及變化。

本研究的目的希望能達到下列幾個目標：

1. 瞭解 PPCVD 製程在反應物注入時間內流場的各種現象。
2. 利用流場的各種物理性質，分析流場分布及其均勻度。
3. 由模擬的結果找出壓力、溫度等參數對流場傳輸現象、均勻度的影響。
4. 藉由模擬的最後結果，作為 PPCVD 製程中反應物抽離時間(Pump down time)研究的初始條件。

第二章 化學氣相沈積理論與類型

2.1. 化學氣相沈積反應

化學氣相沈積(CVD)技術包括許多種的物理及化學反應，諸如熱解反應、還原反應、氧化反應、置換反應、歧化反應等；吾人也可以從熱力學的理论來預測某個化學氣相沈積(CVD)反應是否有可能發生，只是熱力學理论有它本身的侷限性，它僅能預測反應或過程發生的可能性，並不能確保該反應或過程一定會發生。

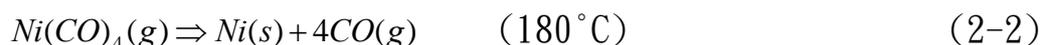
此外由動力學的角度去探討，可以瞭解化學氣相沈積(CVD)過程發生的速度以及它在有限時間內可以進行的程度，由動力學的方向去研究化學氣相沈積(CVD)可幾個觀點去探討(相辦法分成章節)，即由氣體的傳輸、氣相化學反應氣體組成的擴散、表面吸附的表面化學反應、表面擴散現象、溫度對沈積過程的影響、沈積速率的均勻性等。

2.1.1. CVD 的熱解反應

以 Si 元素為例，CVD 過程中在適當的條件下會在襯底表面發生熱解反應和薄膜的沈積，產生多晶 Si 及非晶 Si，其反應如下所示：



再以金屬元素 Ni 為例，也可以在低溫下製備 Ni 的薄膜，其反應如下：



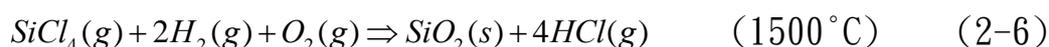
2.1.2. CVD 的還原反應

某些元素的鹵化物、鹵氧化物及羥基化合物有相當的熱穩定性，因此要用適當的還原劑來將這些元素置換、還原出來，下式為利用 H_2 還原 SiCl_4 製備單晶矽薄膜，及以還原及 WF_6 製備 W 薄膜的例子：



2.1.3. CVD 的氧化反應

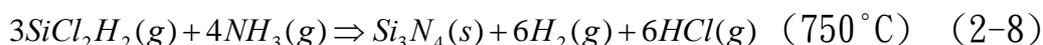
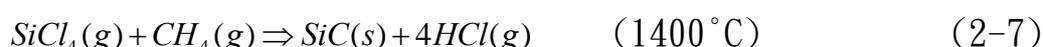
與還原反應相對應，此反應是利用 O_2 作為氧化劑製備 SiO_2 薄膜的氧化反應，如下所示：



上式(2-5、2-6)分別被用於半導體絕緣層和光導纖維原料的沈積，不同的是反應的條件，後者要求在較高溫度同時其反應速度也較快。

2.1.4. CVD 的置換反應

此反應是只要所需物質的反應先驅物(precursor)可以以氣態形式存在并具反應活性，就可利用 CVD 方法將相對應元素置換出來形成其化合物：



上式(2-7、2-8)即是以碳、氮、硼化物的沈積為例的置換反應方程式。

2.1.5. CVD 的歧化反應

由於某些元素同時可形成多種的氣態化合物，其穩定性各不相同。藉由控制外界條件往往可以促使一種化合物轉變為另一種穩定性較高的化合物，這時即可利用歧化反應來實現薄膜沈積：



方程式(2-9)即是利用元素 Ge 擁有不同價態的氣態化合物之特性，提高溫度使 Ge 往低價化合物方向反應，降低溫度使 Ge 向高價化合物方向反應，如此即可得到 Ge 的沈積物薄膜。由上述方式，吾人需將反應室分為高溫區及低溫區，使元素 Ge 轉移與沈積。

2.2. 化學氣相沈積過程的動力學

熱力學的分析可以預測化學氣相沈積過程的方向與限度，而動力學的因素決定了這個過程發生的速度以及它在有限時間內可以進行的程度。下圖表示一般 CVD 過程所涉及各個動力學環節。

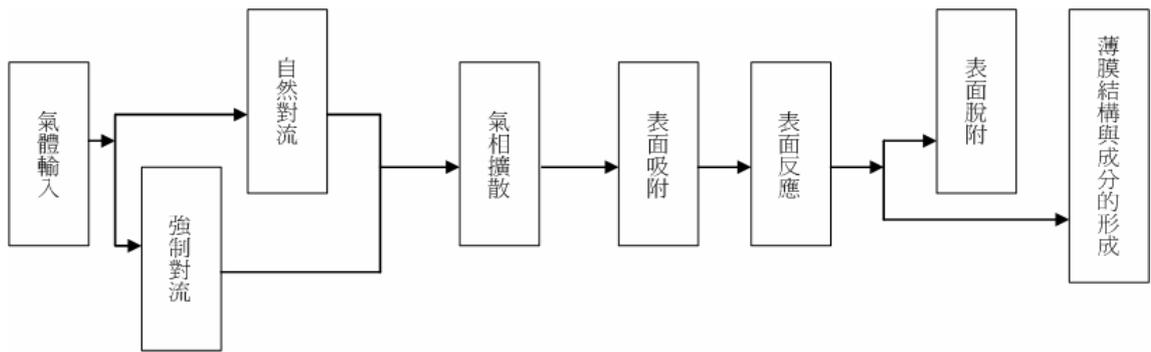


圖 2.1 化學氣相沈積中動力學環節示意

(參考資料：薄膜材料製備原理、技術及應用)

如圖 2.1 所示，化學氣相沈積過程中的各環節可以劃分為兩個階段，(1)氣體傳輸與氣相反應階段；(2)表面吸附與表面反應階段。在第一個階段中，主要涉及了氣體的宏觀流動、氣體分子的擴散以及氣相內的化學反應等過程；而第二個階段中則是涉及了氣體分子的面吸附與脫附、表面擴散以及表面化學反應並形成薄膜微觀結構等微觀過程。

在圖 2.1 中的各個環節都可能成為影響整個化學氣相沈積過程的關鍵因素，在本論文中主要研究部分為第一部分氣體的傳輸，故將於下文中簡要的介紹。

2.2.1. 氣體傳輸

在一般的化學氣相沈積系統中，氣體是處於黏滯流的狀態。氣體的傳輸過程對薄膜的沈積速度、薄膜的均勻性及反應物的利用率等都有重要的影響。

在化學氣相沈積中，可將氣體的流動分為兩個部分，一是由外部壓力造成的壓力梯度使氣體從壓力高的地方向壓力低的地方流動，即圖 2.1 中所示之強制性對流；另一則是因為氣體溫度的不均勻而引起使高溫氣體上升，低溫氣體下降的流動，亦即自然對流。

以氣體的強制對流而言，在化學氣相沈積反應容器中，當流速不高時，氣體將處於黏滯流的層流狀態，以管狀容器為例，氣體的流動如圖 2.2 所示。

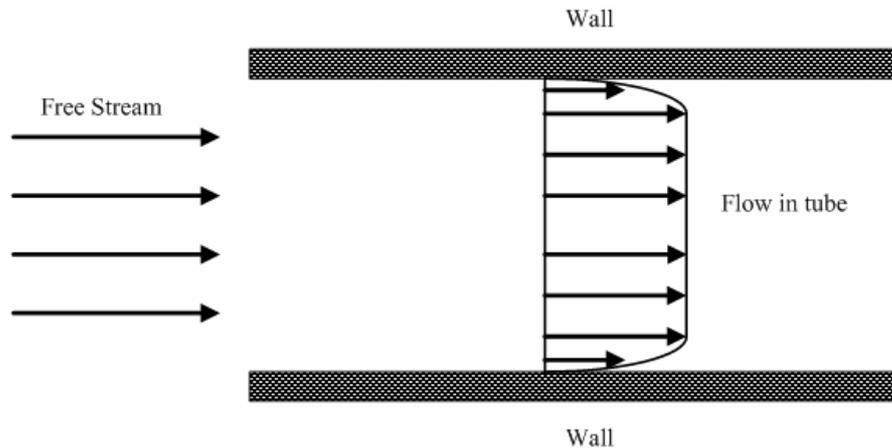


圖 2.2 容器內氣體流速分布與邊界層示意圖

(參考資料：Viscous Fluid Flow)

假設氣體在進入容器前以一等速流動，當氣體進入容器之後，由於氣體本身的黏性，加上氣流與容器壁之間的相互作用，因而使氣體的流速逐漸變化為如圖 2.2 所示之分布。在靠近容器壁的地方，氣體的流動趨於靜止不動，離容器壁越遠氣體的流速也越大，在靠近容器壁的地方形成了流速較慢的邊界層。

在有化學反應的化學氣相沈積過程中，襯底的表面氣流也會形成相對應的邊界層。在邊界層內，氣體處於一種流動性低的狀態，而反應物和反應產物都需要經過擴散過程通過此一邊界層。因此邊界層的存在限制了薄膜的沈積速率。解決的方法可以提高雷諾數(Re)使邊界層的厚度減小，進而提升薄膜的沈積速率；雷諾數(Re)是一種幫助判斷氣體流動狀態的無因次參數，其定義如下：

$$\text{Re} = \frac{vd\rho}{\eta} \quad (2-10)$$

方程式(2-10)中，d 為容器的特徵尺寸(如管路的直徑)；v、 ρ 、 η 分別為氣體的流速、密度及動黏滯係數。雷諾數與氣體流動狀態之間的關係為：

$\text{Re} > 2200$	紊流狀態
$2200 > \text{Re} > 1000$	紊流狀態或層流狀態
$\text{Re} < 1000$	層流狀態

要提升雷諾數(Re)的方式，由方程式 2-10 可知，需要提高氣體的流速和壓力，降低氣體的黏滯係數，但是雷諾數(Re)的增加受到了一定的限制。因為當雷諾數(Re)過高時，氣體的流動狀態將轉變成紊流

狀態，這狀破壞氣體流動及薄膜沈積過程的穩定性，影響薄膜沈積的均勻性和造成薄膜缺陷，因此多數情況下希望將氣體流動狀態維持在層流狀態下。此外提升氣體流速同時也提高了化學氣相沈積的成本因為這會使氣體分子在襯底附近的停留時間變短、利用率下降。

在個別情況下也有採用提高雷諾數(Re)的方法，將氣體的流動狀態變為紊流狀態，以減少襯底表面層界層的厚度，提高薄膜沈積速率，等離子體噴射的方法沈積金剛石薄膜的例子就是這種情況。在這種條件下，襯底的表面附近仍有一個邊界層，但它的厚度隨著氣體流速的增加而減少。

就自然對流來說，氣體的溫度差別會導致氣體產生自然對流。當容器上部的溫度較低，下部的溫度較高時，氣體會通過自然對流使熱氣體上升，冷氣體下降。如圖 2.3 所示，在 1000K 的襯底與 300K 的容器壁之間會出現不同的氣流方向。在低溫的容器壁附近，氣體的流動方向是向下的，但在容器中心，氣流的方向是向上的。這會影響氣體流動的均勻性，進而影響薄膜沈積的均勻性。提高氣體流速，在一定程度上抑制自然對流的發生，如圖 2.3 中，左半側示意圖即是。與自然對流有關的還有 2.1.5. 中所介紹的歧化反應，從表面上看起來，將高溫區和低溫區設置在何處都不會影響反應的進行，但在加入了自然對流現象之後，可以將低溫區設置於高溫區之上利用氣體的自然對流過程提高歧化反應中薄膜沈積的效率。

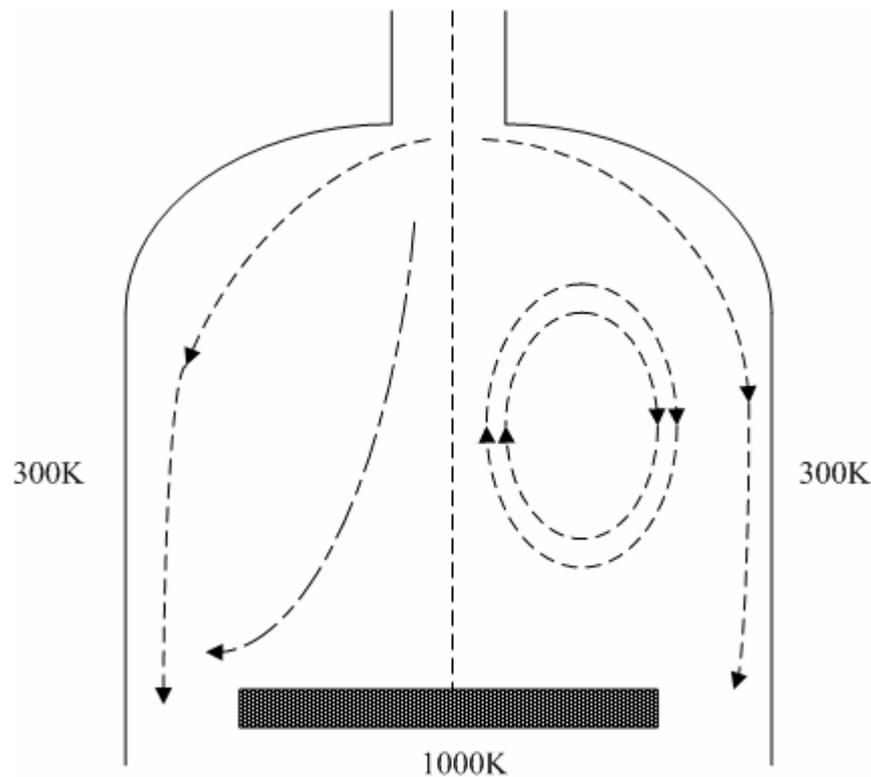


圖 2.3 化學氣相沈積的自然對流示意圖

(參考資料：薄膜材料製備原理、技術及應用)

將高溫區設置在沈積室的上方可以避免自然對流的發生。降低沈積室內的工作壓力、保持沈積室內溫度的均勻性等做法也有助於減少自然對流。

2.2.2. 氣相化學反應

在化學氣相沈積中，氣體在到達襯底表面前，溫度已升高，開始進行分解，並發生化學反應。它與氣體流動與擴散等現象一起影響著薄膜的沈積。

當反應速度與物質濃度的一次方成正比時，吾人稱其反應為一級反應，其正向反應僅涉及化合物(元素)本身的行為，如氣體分子的自然分解過程即屬於這個類型。二級反應的正向反應過程需要兩個化合物(元素)同時參與，或說是發生兩者碰撞在一起的過程。二級反應其化學反應的級數取決於反應的具體過程和其中的限制環節，而與化學反應式的係數之間沒有直接的關係。這是因為，化學反應式只代表了總合反應效果，而並不代表反應的具體過程。例如下述的反應：



反應過程是包含了多個反應環節的一條反應鏈，而一個反應環節又可能包含了多條並行的反應路徑。因而，反應級數取決於反應速度最慢的反應環節中反應速度最快的反應路徑，以 2-11 式的反應為例，實際的反應並不是通過三個 H_2 與一個 WF_6 的分子直接碰撞完成的，而是要經過多個中間步驟，其中的限制性環節是在襯底上 H_2 的吸附分解反應：



因而總合反應速率是與 H_2 濃度的二分之一次方成正比，而與 WF_6 濃度無關。實際化學反應的級數很少超過二級。這是因為，多個單元碰撞在一起，並且其能量足夠高、碰撞時間足夠長的事件發生機率一般是很小的。

2.2.3. 氣體的擴散

在化學氣相沈積過程中，襯底表面附近存在著流動性行差、一定厚度的氣相邊界層。氣相裡的各種組成成分只有經擴散過程通過邊界層，才能參與薄膜表面的沈積。同樣，反應的產物也必須經擴散過程通過邊界層，才能離開薄膜表面。因此擴散是薄膜沈積動力學中需要考慮的一個重要環節。

當系統中化學組成成分濃度不均勻時，將引起擴散的現象，擴散通量可以下式表示：

$$J_i = -D_i \frac{dn_i}{dx} \quad (2-13)$$

上式中 x 是坐標， n_i 是 i 組成分的莫耳體積濃度；而 D_i 是擴散係數。擴散過程是由濃度梯度引起的，若沒有濃度的差異，即 $dn_i/dx=0$ 時則沒有擴散發生。

在絕熱的條件下，利用理想氣體方程式 $n_i = p_i/RT$ 代入方程式 2-13 可以得到下式

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} \frac{dp_i}{dx} \quad (2-14)$$

假設邊界層厚度為 δ ，則上式可以近似為：

$$J_i = -\frac{D_i}{RT\delta}(p_i - p_{is}) \quad (2-15)$$

其中 p_{is} 是在襯底表面相應氣體組成成分的分壓； p_i 則是邊界層外該氣體的分壓。若 i 為反應物，則襯底表面處它的分壓將低於邊界層外該組成成分的壓力，這將使擴散現象向襯底方向進行，使該氣體向襯底沈積。

2.3 化學氣相沈積設備基本結構

依現代製程設施中各型式設備及其對化學氣相沈積設備之介紹，吾人依參考文獻各分類方式，將化學氣相沈積設備大致分類為四大部分，分別為(1)氣體壓力控制系統(2)反應器(3)真空泵抽氣系統(4)排氣淨化系統。

氣體壓力控制系統又可以再細分為壓力量測系統及氣體儲存供給系統，以及控制是否補充氣體的電腦控制系統，可在感測到壓力不足時打開閘閥將氣體輸送至儲存位置，供化學氣相沈積反應使用。

反應器亦可細分為熱壁式、冷壁式、常壓式、低壓式等用在不同的化學反應過程。

真空抽氣系統亦可分作真空量測及真空泵兩個部分，其中真空泵的種類又有許多種，包含傳輸式真空泵及捕獲式真空泵，兩者主要差異除了對氣體分子的驅動方式不同外，捕獲式真空泵在工作完成後還能將已經捕獲的氣體釋放回真空系統中；而傳輸式又可分為機械式及氣流式等，種類繁多。

排氣系統淨化系統依淨化對象及淨化方式，吾人概略分為除去有害物類型及回收再利用類型。除害型的排氣淨化系統有濕式(液體吸收)、乾式(固體吸收)、燃燒、熱解、電漿分解等；回收再利用型有蒸餾分離及膜分離等。

由上述說明，雖然化學氣相沈積設備種類繁多，但以上述將化學氣相沈積設備分為四個部分，幾乎可以含蓋各類型之化學氣相沈積設備，而本論文之研究即是將重心放置在其中反應器內流場現象研究。

2.4 依反應器壓力分類

由於本論文研究探討對象為反應器內流場現象因此先將各式反應器簡介後，再依一般反應器的分類界定方式，介紹本論文所研究的對

象一脈衝壓化學氣相沈積是屬於何種範疇的化學氣相沈積形式。

一般而言低於 0.1MPa 的壓力下工作的化學氣相沈積即可稱為低壓式化學氣相沈積(Low Pressure CVD, LPCVD)，而從壓力的真空程度可分為低真空、中真空、高真空及超高真空等不同的反應器。

2.4.1. 常壓化學氣相沈積(APCVD)

常壓化學氣相沈積(atmospheric pressure CVD, APCVD)的反應器示意圖如 2.4 圖所示，將矽晶圓待沈積物置於傳輸帶上，將反應氣體通入反應器中央部份，兩端以惰性的氮氣幕罩住。待沈積物以對流方式加熱。此反應器的優點是產率大，但相對的氮氣消耗量也驚人。常壓化學氣相沈積(APCVD)還有一個缺點，即沈積膜的階梯覆蓋(step coverage)差。由參考資料顯示，目前常壓化學氣相沈積(APCVD)主要用來做低溫氧化物的沈積。

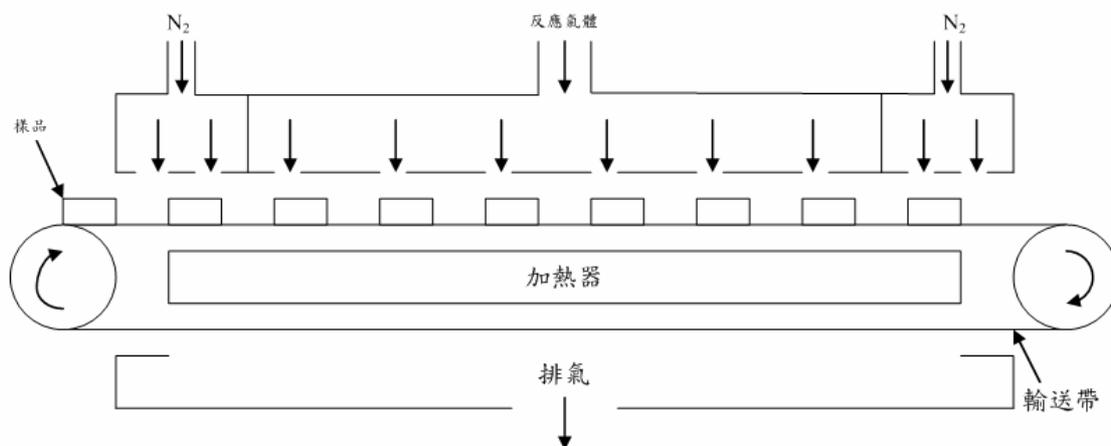


圖 2.4 常壓化學氣相沈積反應器示意圖

(參考資料：Handbook of CVD)

如圖 2.4 所示，在常壓化學氣相沈積(APCVD)反應器中，導入氮氣(N₂)作為惰性氣體，在不同的化學反應需求下，也有改用氦氣(He)、氬氣(Ar)等惰性氣體，由圖 2.4 可觀察到，反應氣體通過受熱的樣品並在樣品表面產生化學反應，惰性氣體在此反應中擔任阻斷功能，防止反應氣體在樣品上沈積成膜前發生其它不預期的化學反應，而影響成膜的品質及產生雜質。而未進行反應的氣體或是反應過後產生的副產品，則繼續往下游排出反應器。

常壓化學氣相沈積是指在一大氣壓或是稍微增減的反應壓力下進

行的化學氣相沈積，主要用途是製作矽(Si)或二氧化矽(SiO₂)膜。在常壓化學氣相沈積中，也有為了使沈積在反應器牆上的現象降低，以防止微塵或雜質，而使用冷卻方式降低反應器壁溫的冷牆式(Cold Wall)反應器。

常壓化學氣相沈積反應器還可以細分為幾個不同的類型，例如水平放置的水平式 APCVD 反應器、氣體注入式 APCVD 反應器及充滿式 APCVD 反應器等，其共同的特性可以歸納為：氣體損耗大、沈積速率快、容易產生微塵污染。

2.4.2. 低壓化學氣相沈積(LPCVD)

在本節開頭即有說明，在反應器壓力小於 0.1MPa 的條件下進行的化學氣相沈積，可以簡單分類為低壓化學氣相沈積反應器。低壓化學氣相沈積反應器如圖 2.5 所示，反應氣體由一端進入，另一端加裝真空泵進行抽真空，由於強制對流的作用使得氣體向低壓處流動。而被沈積的襯底則置於反應器的中間。

低壓化學氣相沈積反應器中，反應氣體的流速大，擴散能力也大，因此膜的成長由反應速率最慢的表面反應來決定，而非氣體的流速，而表面的反應速率則是受到溫度的影響較大，因此溫度的控制是低壓化學氣相沈積中相當重要的一環。

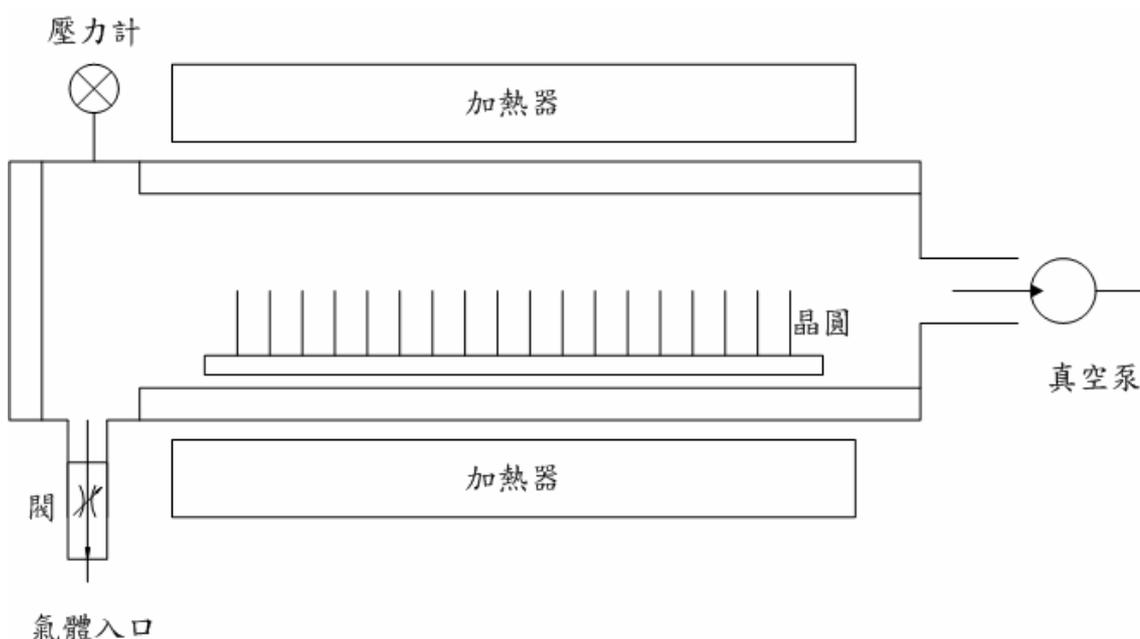


圖 2.5 低壓化學氣相沈積示意圖

(參考資料：科儀新知)

低壓化學氣相沈積製程所得到的沈積膜較均勻，階梯覆蓋較佳，但是多半用於高溫製程，且其沈積速率較慢是缺點之一。

2.5 依能量來源分類

除了用反應器的壓力將化學氣相沈積做分類外，吾人也依參考文獻資料，將使用不同能量來源之製程分為下列幾種製程。

2.5.1. 電漿加強化學氣相沈積(PECVD)

電漿加強化學氣相沈積的基本構造為兩金屬電極板，利用射頻電源加於其中一電極板，使兩電極板間自由電子產生震盪，撞擊反應器內的氣體使其游離並產生高能量活性基(radical)。在PECVD製程中電子溫度很高約在 $10^4\sim 10^5\text{K}$ ，高溫是電漿反應的關鍵，而前述的活性基則是化學反應主要來源。高能的電子和離子復合(recombination)釋放出光子是電漿表徵，電漿的生成主要取決於氣體壓力和電極板間距。

PECVD 的優點是可以在較低的溫度下進行沈積，得到的沈積膜均勻度也相當好，圖 2.6 是 PECVD 系統示意圖。

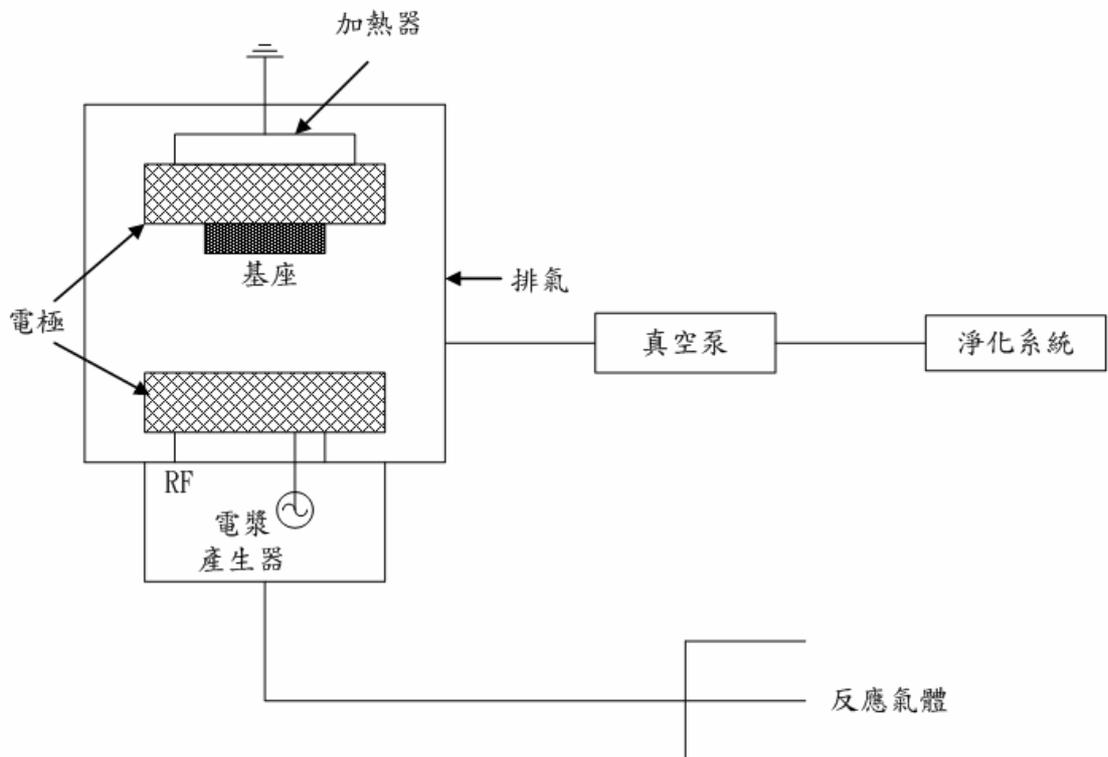


圖 2.6 簡單 PECVD 示意圖
(參考資料：半導體製程設備)

2.5.2. 電子迴旋共振化學氣相沈積(ECR CVD)

電子迴旋共振(electron cyclotron resonance, ECR)化學氣相沈積是利用微波(microwave 2.45 GHz)電源供應，產生電子，經導波管(wave guide)配以磁圈，製造高密度電漿。ECR CVD 的系統示意圖如圖 2.7 所示，除了前述沈積設備四大部分外，增加了電漿產生系統，其中包含了電源供應、電漿反應室、磁線圈及導波管等。

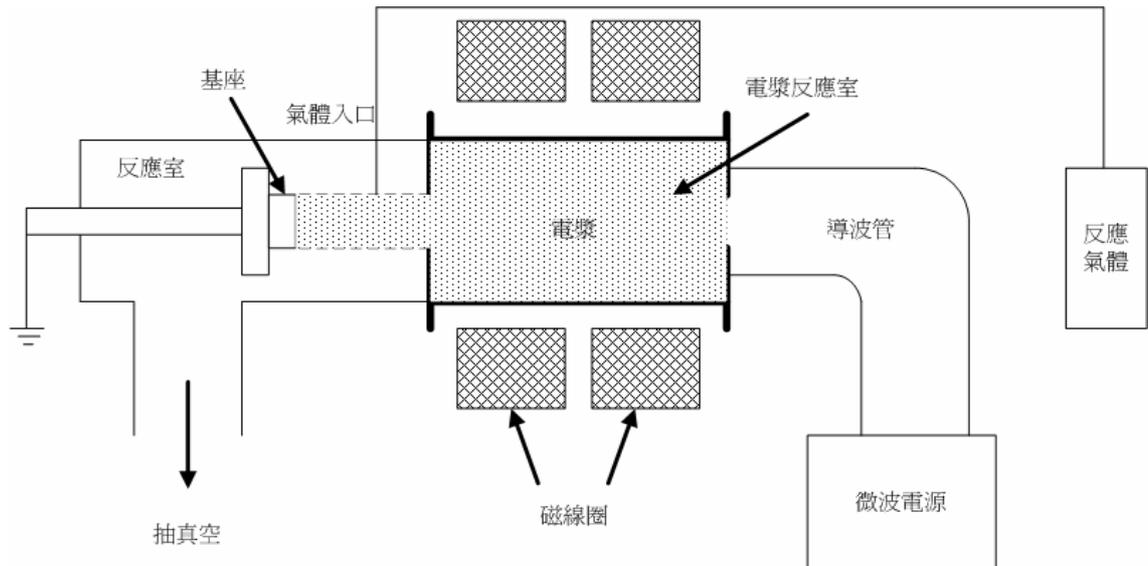


圖 2.7 ECR CVD 示意圖

(參考資料：科儀新知)

ECR CVD 要求的真空度比 PECVD 高，功率比 PECVD 小很多，因離子能量低，可製造高品質、低缺陷密度的膜。它的沈積速率也比 PECVD 來的高。ECR CVD 製程有幾個優點，它的能量損失小，操作時穩定性強，還可同時執行濺擊(sputtering)，產物品質良好，缺點則是高能離子對晶圓表面可能造成損傷、製程均勻度不足以及昂貴的設備成本。

2.5.3. 快速加熱化學氣相沈積(RTCVD)

快速加熱 CVD，和其它的化學氣相沈積製程主要的不同是使用鹵素燈提供快速加熱的系統，適用於做單一晶圓製程，可搭配不同的 CVD 製程一同使用，已收集的文獻資料中顯示，它可以搭配 LPCVD 系統進行，產生的沈積均勻度比 LPCVD 來得好，也有搭配 PECVD 系統同時進行化學氣相沈積製程。

2.6 其它特殊目的的化學氣相沈積設備

除了前面章節提到，使用壓力、能量來源進行分類的化學氣相沈積製程設備外，也有適用範圍固定，而針對特定目的的化學氣相沈積，將於下一節中介紹。

2.6.1. 光引發的化學氣相沈積(PHCVD)

光引發的化學氣相沈積(photo CVD, PHCVD)適合用於極低溫的沈積製程，利用高能量、高強度的光子加熱基板表面或游離並激發氣相反應物。在室溫下以汞蒸氣為氣氛即可進行反應。沈積產物的缺陷密度低，光源可以用紫外光源外也可使用雷射或紅外光燈。下列方程式是以紫外光輻射沈積SiO₂膜為例，說明光引發化學氣相沈積反應。



上述光化學反應中Hg*表示Hg的高能量狀態、hν表示紫外光能量。

2.6.2. 極高真空化學氣相沈積(UHV CVD)

極高真空化學氣相沈積(ultra high vacuum CVD, UHV CVD)是在真空度達到10⁻⁹托爾(torr)以上的條件下進行的化學氣相沈積，在使用UHV CVD前先烘烤並以氫電漿洗滌，以達真空度要求。UHV CVD製程設備常搭配二次離子質譜儀(SIMS)用以檢測雜質濃度，UHV CVD所產生的產物可達到極高的品質，目前已收集的文獻資料顯示，此製程已應用於薄膜電晶體(thin film transistor, TFT)和光導體(photo conductor)等。

2.6.2. 噴灑熱分解

噴灑熱分解(spray pyrolysis)可說是一種最簡單的化學氣相沈積，適用於製造大面積元件，例如太陽能電池(solar cell)和抗反射窗鍍膜(antireflective coating)。此製程的工作原理是利用壓縮空氣，將要進行反應的液體擠壓噴灑於熱表面上，並在熱表面上進行反應產生生成物，其簡單的示意圖如圖 2.8 所示，該製程的優點是成本

較低，應用面積廣，但缺點是均勻度不佳不易控制，且由於是液體故與 IC 不相容。

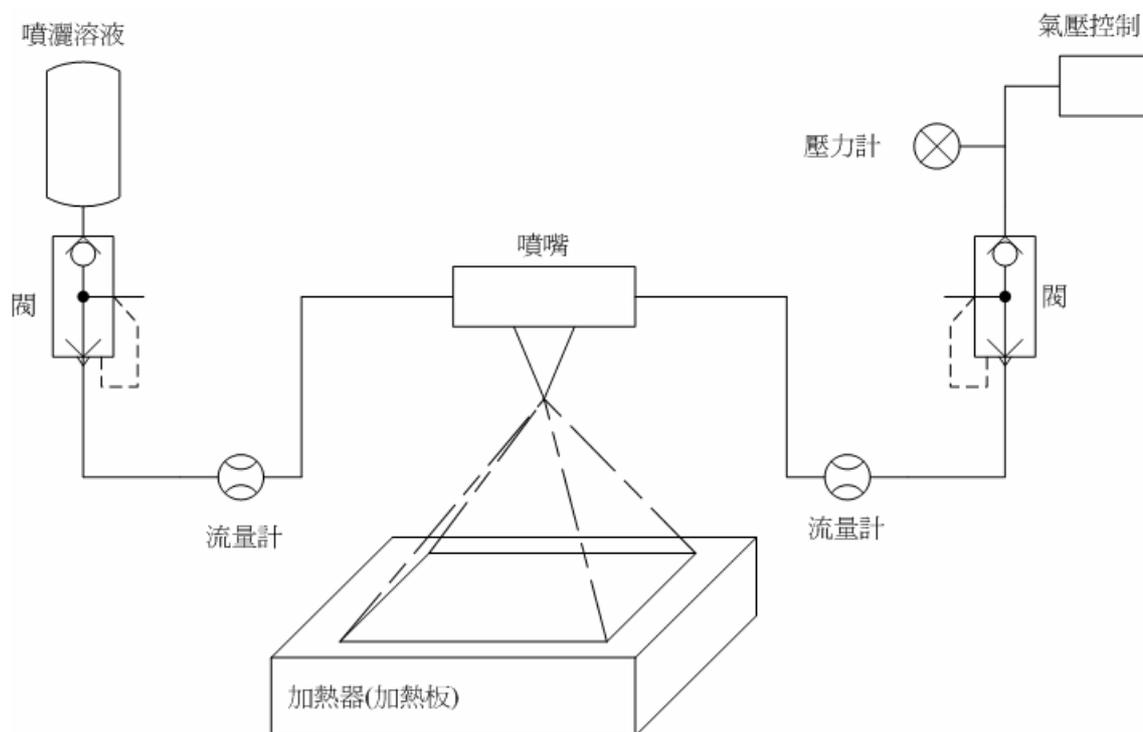


圖 2.8 噴灑熱分解 CVD 示意圖
(參考資料：半導體製程設備)

2.6.3. 金屬有機化學氣相沈積(MOCVD)

金屬有機化學氣相沈積(metal organic CVD, MOCVD)製程與一般 CVD 的區別僅在於 MOCVD 在沈積過程中使用有機金屬化合物作為反應物，使用有機金屬化合物的優點是這類化合物在較低的溫度即呈氣態存在，可避免液態金屬蒸發的複雜過程。而且整個沈積過程僅涉及金屬有機化合物的裂解反應，因而使沈積過程對溫度變化的敏感度較低，重複性較好，MOCVD 主要應用於 III-V 族的金屬化合物或 II-VI 族化合物半導體材料的外延生長。MOCVD 製程的示意圖如圖 2.9 所示。

2.6.4. 連續式與間歇式供應 CVD

傳統化學氣相沈積過程多半使用的是連續供應反應氣體的方式，保持供應氣持續進入反應器中，並在反應器中持續進行薄膜沈積的反應。在這樣持續供應反應物的方式下，可在反應器中置入多片的沈積平面，亦即可增加單位時間內的產量，也是它主要的優點之一。但是

由反應氣體控制系統持續供應而進入反應器的反應物，也在沈積的過程中不斷的由真空抽氣系統將氣體抽離反應器中。來不及進行化學反應的反應物，也因此被消耗掉。連續式的 CVD 過程因此降低了反應物的轉換效率(Conversion efficiency)。

間歇式(脈衝式)供應反應物的 CVD 過程，相對於連續供應式 CVD 而言，是一個較為新穎的製程，主要過程是利用間歇式供應反應物，使得反應物一層層的在襯底上進行 CVD 反應。首先由氣體控制系統將反應物進入反應器，隨即關閉反應器入口，停止反應氣體供應，再由抽氣系統將反應器壓力抽至初始狀態，在這個過程中 CVD 反應同時在進行著，當反應器壓力達到初始狀態時，再進行第二次供應反應氣體的動作。

這樣間歇式供應反應氣體的方式，可以減少尚未進行化學反應的反應氣體被抽離的數量，也因為這個原因提高了脈衝壓製程的轉換效率。間歇式供應反應氣體示意圖如圖 2.10 所示。

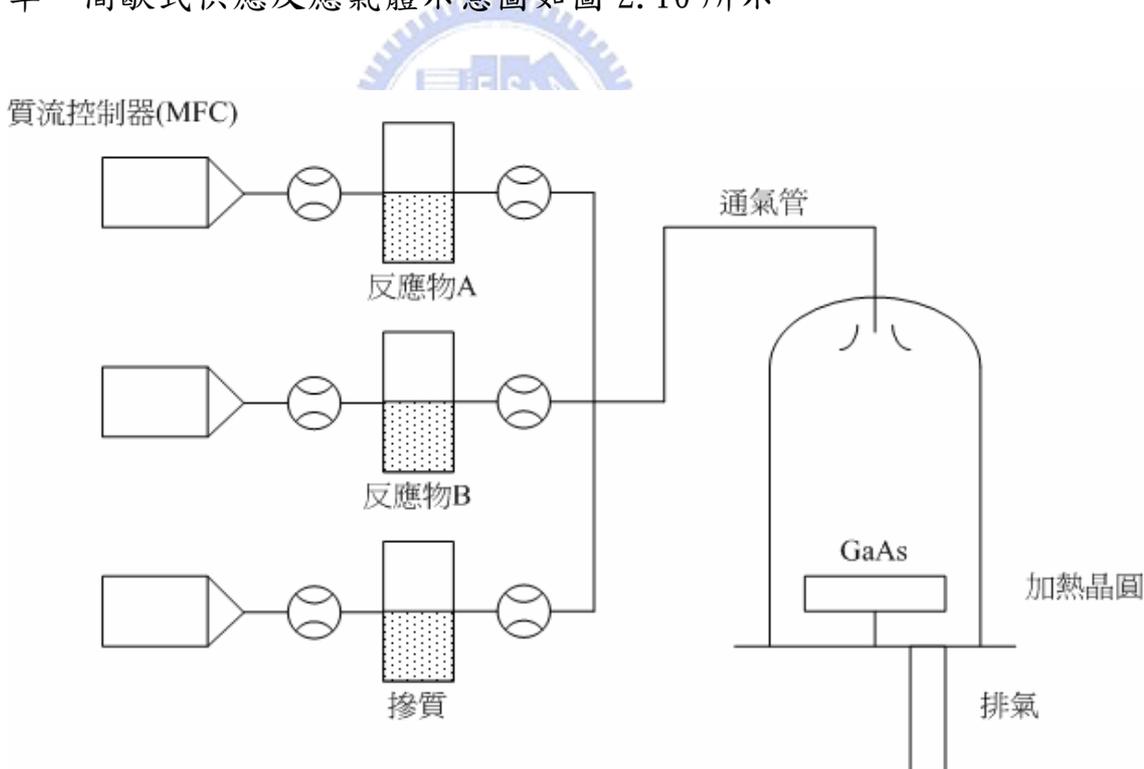


圖 2.9 MOCVD 示意圖

(參考資料：Handbook of CVD)

本論文研究對象「脈衝壓化學氣相沈時製程」於 Dr. Susan P. Krumdieck 的研究發表中，已實際應用於 MOCVD 製程當中。

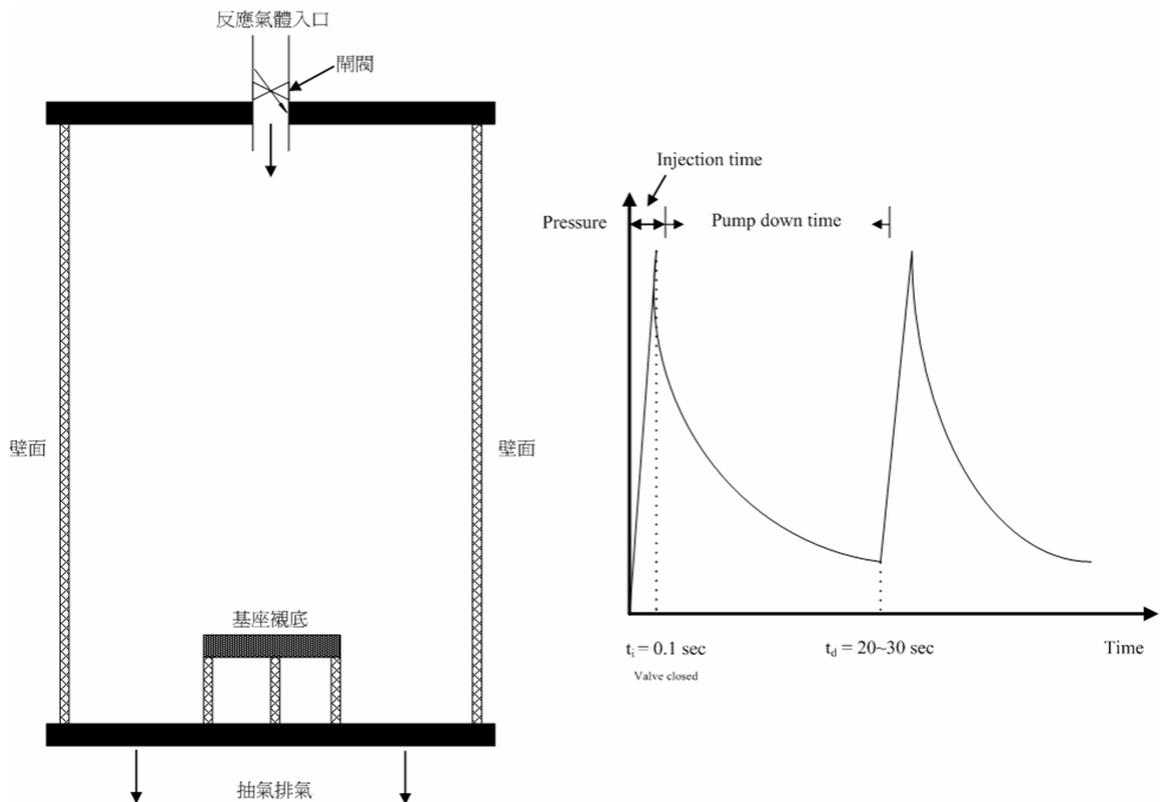


圖 2.10 PPCVD 反應器示意圖及間歇式供應反應物 CVD 示意圖
(參考資料：Dr. Susan's Paper)

依照上述章節的分類方式，本論文研究對象—脈衝壓化學氣相沈積設備，應屬於低壓化學氣相沈積，加上模擬條件的配合，還可將本論文研究歸類於冷壁式低壓化學氣相沈積。依反應物供應方式還可分類為間歇式(脈衝式)供應 CVD 製程。配合不同的能量供給源或是使用目的還可另外再將之細分，但由於本論文模擬條件僅就溫度及壓力條件進行操作，尚未進行化學反應等現象進行探討，故只適合分類為冷壁式低壓化學氣相沈積的範疇。

第三章 數值方法

3.1 統御方程式

本論文研究，使用的統御方程式包括了質量守恆定律(連續方程式)，動量守恆定律(Navier-Stocks 方程式)，能量守恆定律(熱力學第一定律)及傳輸方程(標準式 $k-\varepsilon$)。下列方程式是用卡笛森張量形式(Cartesian tensor form)來表示統御方程式：

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j}(\mu_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j}) + S_\phi \quad (3-1)$$

方程式 3-1 中 ρ 表示流體密度， S_ϕ 表示源項，而 μ_ϕ 表示擴散係數，而 $\phi=(l, u, v, w, h, k, \varepsilon)$ 。各項符號分別代表質量方程、動量方程、能量方程及紊流方程式中的變數。

3.1.1 連續方程式

由實驗觀察指出，質量流動守恆應用於流動流經控制體積時，如果沒有相對運動及核反應之作用，則經由控制面流出控制體積的淨質量流出率等於控制體積內質量的減少率。如果吾人用數學式來表示上述內容則可以下列方程式表示之：

$$\frac{Dm}{Dt} = \iint_{C.S.} \rho \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{C.V.} \rho dV = 0 \quad (3-2)$$

上式中最左項代表質量不隨時間改變，即吾人一開始提到的假設沒有相對運動及核反應之作用時質量守恆，故質量對時間的微分等於零；方程式(3-2)的中間兩項所代表的分別是時間 t 時由控制面流出的質量淨變率以及時間 t 時控制體積內質量的減少率。吾人再將上式排列成方程式(3-3)的形式：

$$\iint_{C.S.} \rho \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = -\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{C.V.} \rho dV \quad (3-3)$$

方程式(3-3)的表示方法有許多的形式，都稱為**連續方程式**(equation of continuity)，方程式(3-3)表示在任何時間，任何固定體積內的流體物質既不能創造也不能毀滅。

由於方程式(3-3)的積分相當複雜，為了方便介紹，吾人將控制面分成 A_i 及 A_o 兩個部分，用來表示圖 3.1 的控制面 $a_i d$ 及 $a_o d$ ，以足標 i 與 o 分別表示流入與流出的面積，吾人即可得到方程式(3-4)：

$$\oiint_{C.S.} \rho \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = \iint_{A_i} \rho_i \mathbf{V}_i \cdot d\mathbf{A}_i + \iint_{A_o} \rho_o \mathbf{V}_o \cdot d\mathbf{A}_o = -\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{C.V.} \rho dV \quad (3-4)$$

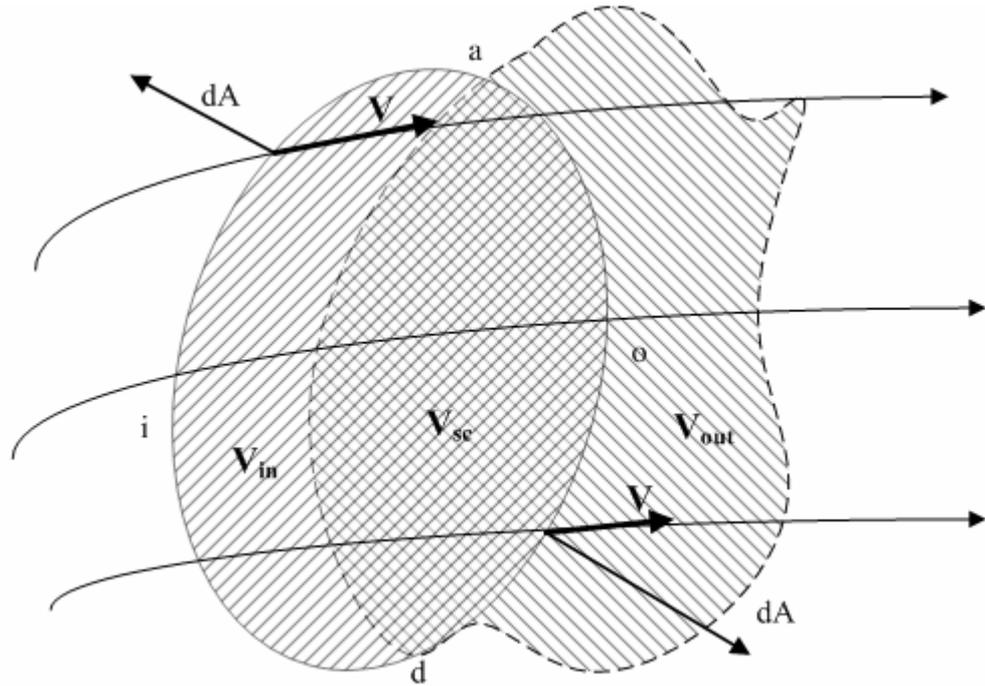


圖 3.1 流體流過一控制體積

假設 V_{in} 和 V_{on} 分別為垂直於 dA_i 與 dA_o 的速度分量，則可將方程式(3)純量化為方程式(3-5)：

$$-\iint_{A_i} \rho_i \mathbf{V}_{in} \cdot d\mathbf{A}_i + \iint_{A_o} \rho_o \mathbf{V}_{on} \cdot d\mathbf{A}_o = -\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{C.V.} \rho dV \quad (3-5)$$

由於方程式(3-2)為連續方程的一般式，所以當吾人對流體流動加入其它條件時，連續方程式便可簡化如下：

1. 當吾人假設流體為穩定流體(steady flow)時，由於參考坐標上任何固定點的流體性質都不隨時間改變，所以在控制體積(Control Volume)中的總質量不變，故可將連續方程式之一般式，即方程式(3-3)中的右邊項消去得到方程式(3-6)

$$\oiint_{C.S.} \rho \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad \text{對穩定流而言(For Steady Flow)} \quad (3-6)$$

亦即將方程式(3-5)簡化為方程式(3-6a)：

$$\iint_{A_i} \rho_i \mathbf{V}_{in} \cdot d\mathbf{A}_i = \iint_{A_o} \rho_o \mathbf{V}_{on} \cdot d\mathbf{A}_o \quad (3-6a)$$

2. 當吾人假設流體為均質(uniform)且不可壓縮時，即便流場不穩

定，在流場內任何位置與任何時間，密度 ρ 均為定值。方程式(3-3)可消去右邊項，並且將常數 ρ 提出而簡化為方程式(3-7)：

$$\oiint_{C.S.} \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad \text{對均質且不可壓縮流而言}$$

$$\text{(For Uniform and incompressible flow)} \quad (3-7)$$

吾人亦可將方程式(3-5)簡化為方程式(3-7a)：

$$\iint_{A_i} \mathbf{V}_{in} \cdot d\mathbf{A}_i = \iint_{A_o} \mathbf{V}_{on} \cdot d\mathbf{A}_o \quad (3-7a)$$

為了方便計算，吾人利用高斯定理將方程式(3-2)左式之面積分轉變成體積分如方程式(3-8)：

$$\oiint_{C.S.} \rho \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = \iiint_{C.V.} (\nabla \cdot \rho \mathbf{V}) dV \quad (3-8)$$

上式中 $(\nabla \cdot \rho \mathbf{V})$ 表示單位體積的質量流出率，故可將方程式(3-3)變為方程式(3-9)：

$$\iiint_{C.V.} \left[(\nabla \cdot \rho \mathbf{V}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] dV = 0 \quad (3-9)$$

在方程式(3-9)中，因為控制體積不隨時間而變，方程式(3-9)對任何體積都成立，則積分符號必可取消，即可得到方程式(3-10)

$$(\nabla \cdot \rho \mathbf{V}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3-10)$$

方程式(3-10)為一向量方程式，對應本論文所使用的圓柱坐標系統，吾人將方程式(3-10)化為純量形式，如方程式(3-10a)所示：

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3-10a)$$

又因本論文屬 2-D 軸對稱模擬，故可將 θ 方向速度忽略得到方程式(3-11)：

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3-11)$$

3.1.2. 動量守恆定律—Navier-Stokes Equation

本論文所使用的動量方程式是 Navier-Stokes 方程，採用圓柱坐標系統，Navier-Stokes 方程之一般式可以下列表示之：

$$\rho \frac{Dv_r}{Dt} = \rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial t} \right) \quad (3-12a)$$

$$\rho \frac{Dv_\theta}{Dt} = \rho \left(v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{\partial v_\theta}{\partial t} \right) \quad (3-12b)$$

$$\rho \frac{Dv_z}{Dt} = \rho \left(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial t} \right) \quad (3-12c)$$

上列方程式將其展開，並將 θ 方向的分量省略不考慮，則其 Navier-Stokes 方程式可表示如下：

r-分量

$$\begin{aligned} & \rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial t} \right) \\ & = \rho g_r - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_r \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (3-13a)$$

z-分量

$$\begin{aligned} & \rho \left(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial t} \right) \\ & = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (3-13b)$$

3.1.3. 能量守恆定律—能量方程式

由熱力學第一定律可得到 2-D 能量方程式之一般式如下：

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{DE}{Dt} + \frac{dW_{flow}}{dt} \\ &= \frac{D}{Dt} \left(\hat{u} + \frac{V^2}{2} + h \right) dA + \frac{dW_{flow}}{dt} \end{aligned} \quad (3-14)$$

方程式(3-14)中 Q 是已知體積的熱量， \hat{u} 單位質量的內能， V 是流體元素的速率， h 是對任一基準的高度用以表示位能，而 W 是系統對環境所做的功。將方程式(3-14)中各項分別討論如下。

進入體積的熱皮率 $\frac{dQ}{dt}$ 可藉著名的傅立葉熱傳導定律計算得到。

傅立葉定律(Fourier's law)指出，通過面積 dA 的熱通量與垂直 dA 的溫

度梯度 $\frac{\partial T}{\partial n}$ 成正比：

$$\frac{dQ}{dt dA} = -k \frac{\partial T}{\partial n} \quad (3-15)$$

方程式(3-15)中 k 表示熱傳導係數，而 T 表示溫度，負號表示熱流方向與溫度梯度方向相反。再將方程式(3-15)轉換為(3-15a)的形式表示：

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{dQ_r}{dt} + \frac{dQ_z}{dt} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) dA \\ &= (\nabla \cdot k \nabla T) dA \end{aligned} \quad (3-15a)$$

在方程式(3-14)中的能量 E 也利用剪應力及正向應力方式來表示得到下式：

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{V^2}{2} + gh \right) = \frac{D}{Dt} \left(\frac{V^2}{2} \right) + \frac{D}{Dt} (gh) \quad (3-16a)$$

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{V^2}{2} \right) = \frac{D}{Dt} \left(\frac{v_r^2 + v_z^2}{2} \right) = v_r \frac{Dv_r}{Dt} + v_z \frac{Dv_z}{Dt} \quad (3-16b)$$

$$\frac{D}{Dt} (gh) = v_r \frac{\partial}{\partial r} (gh) + v_z \frac{\partial}{\partial z} (gh) = -v_r g_r - v_z g_z \quad (3-16c)$$

在方程式(3-16c)中，因為重力場是個保守力場，所以在任何方向的重力等於重力熱在該方向的負導數，故可表示為 $v_r \frac{\partial}{\partial r} (gh) = -v_r g_r$ 。

最後在方程式(3-14)中作功以其定義 [功] = [力] × [在力方向上的速度] 可以得到下式：

$$\frac{dW_{flow}}{dt} = -dA \left[\frac{\partial}{\partial r} (\sigma_{rr} v_r + \tau_{rz} v_z) + \frac{\partial}{\partial z} (\tau_{zr} v_r + \sigma_{zz} v_z) \right] \quad (3-17)$$

方程式(3-17)中 σ 表示正向應力 τ 表示剪應力。

將方程式(3-15)、(3-16)及(3-17)代入方程式(3-14)中所得到的方程式除以 dA 則可得到可壓縮黏性流體能量方程式：

$$\nabla \cdot k \nabla T = \rho \frac{D\hat{u}}{Dt} + p \nabla \cdot \mathbf{V} - \mu \Phi_v \quad (3-18)$$

在上列方程式(3-18)中：

$$\Phi_v = 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \quad (3-19)$$

上式中 Φ_v 稱為消散函數(dissipation function)， $\mu \Phi_v$ 由於黏性消散使機械能變成熱能的不可逆退反應。

方程式 3-18 中內能 \hat{u} 是溫度的函數吾人以 $d\hat{u} = c_v dT$ 表示其中 c_v 為定容比熱，故可得到：

$$\rho \frac{D\hat{u}}{Dt} = \rho \frac{D}{Dt} (c_v T) \quad (3-20)$$

假設流體為黏性理相氣體，其 k 與 c_v 均與時間和位置無關，則能量方程式可以簡化為：

$$k \nabla^2 T = \rho c_v \frac{DT}{Dt} + p \nabla \cdot \mathbf{V} - \mu \Phi_v \quad (3-21)$$

3.1.4. 紊流模式—標準型 k- ϵ 模式

由於本論文進行模擬時採用標準型之 k- ϵ 模式(model)，加上本研究屬於高雷諾數的流場，在進行格點製作時考慮噴嘴(Choked nozzle)處馬赫數(Mach No.)為 1 估算該處近牆雷諾數(Re)約為 2×10^4 其計算式如方程式 3-22，並利用 Re 計算出 y^+ 為 30 時，近牆處第一格點之距離應為 3.1×10^{-5} m 即為 3.1×10^{-2} mm 為方便設定，取 3.0×10^{-2} 為近牆處第一格網之距離， y^+ 定義如方程式 3-23 所示。

$$\text{Re} = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (3-22)$$

$$y^+ \equiv \frac{u_* y}{\nu} \quad (3-23)$$

上述方程式中 ρ 為流體密度， μ 為流體動黏滯係數， ν 則是流體運動黏滯係數即 $\nu = \mu / \rho$ ， V 表示流體與壁面平行的速度，而 D 表示特徵長度， u_* 稱為摩擦速度(friction velocity)其定義為 $\sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}$ ，其中 τ_w 表示近壁面的剪應力(wall shear stress)。

3.2 數值方法

本論文是針對脈衝壓化學氣相沈積設備中的反應器流場現象進行模擬，本論文使用的數值模擬工具是UNIC-UNS(以下簡稱UNIC)。這套數值模擬工具是由國家太空計畫室陳彥升博士和他的團隊所開發出來的；UNIC經過陳博士與他的團隊驗證，是一套可以用全速度(all-speed)範圍的一套工具，而本論文中所使用的即是將它應用於模擬連續流體的範圍。

在UNIC中所使用的統御方程式，是質量守恆方程、動量守恆方程(Navier-Stokes equation)、能量守恆方程及其它的傳輸方程。其中將統御方程式以中央插分法則(cell centered scheme)來進行離散化求其代數方程的解。

除了上述功能之外UNIC還有多項功能，並執行過驗證，以下用條列式的方式來介紹這個軟體的各項功能。

- (1)UNIC-UNS 是一套以壓力為基礎發展的數值計算軟體，可以應用在全速度(all-speed)範圍；
- (2)UNIC 這套軟體採用有限體積法(finite volume)，採取二階上風法(Second order upwind scheme)進行數值計算；
- (3)這套軟體可應用於 2-D、2-D 軸對稱以及 3D 非結構性網格混合結構性網格之計算；
- (4)UNIC 可自動調整滑移(slip)壁面邊界條件；
- (5)這套軟體可採用區域分解的方式進行平行化運算；
- (6)UNIC 亦可以選擇兩種紊流模式(turbulence model)，包括 standard $k-\varepsilon$ 及 extended $k-\varepsilon$ 模式；
- (7)UNIC 可以在數值計算中加入化學反應方程式；
- (8)這套軟體還可隨計算的結果自行調適網格，將網格細化或粗化。

3.3 測試條件

3.3.1 脈衝壓化學氣相沈積構造

本論文研究對象是以 P. Krumdieck 和 Rishi Raj 及 Cave Hadley 的實驗研究設備為對象，依設備外形尺寸進行模型尺寸設計，僅可能的使模型與試驗設備相符，以求可能進行模擬結果與實驗結果相比較的可能。

圖 3.2 即是脈衝壓化學氣相沈積(PPCVD)反應器的示意圖，吾人利用此外形，使用 Solidworks 工程繪圖軟點進行外形設計，並使用格點製作軟體 Gridgen 進行格點製作，因為模擬對象為一軸對稱之設備，故吾人將模擬外形簡化為一個 2D 軸對稱之模型，此外，由於 PPCVD 反應器外型尺寸複雜，為有效運用計算資源，在格點設計上採取混合 (Hybrid) 結構式 (structured) 與非結構式格點 (unstructured) 的方式進行格點製作。

製所出的格點如圖 3.3 所示，其總共使用了 36,307 個格網 (cells) 完成本研究之模型。除了截面積變化量極大處採用非結構性格網作為連結之外，均採用結構性格網，目的在使邊界層有較準確的模擬結果。在格網的設計上也採用了 y^+ 及 Re 等參數來製作，詳細說明於本章第一節中已說明過。



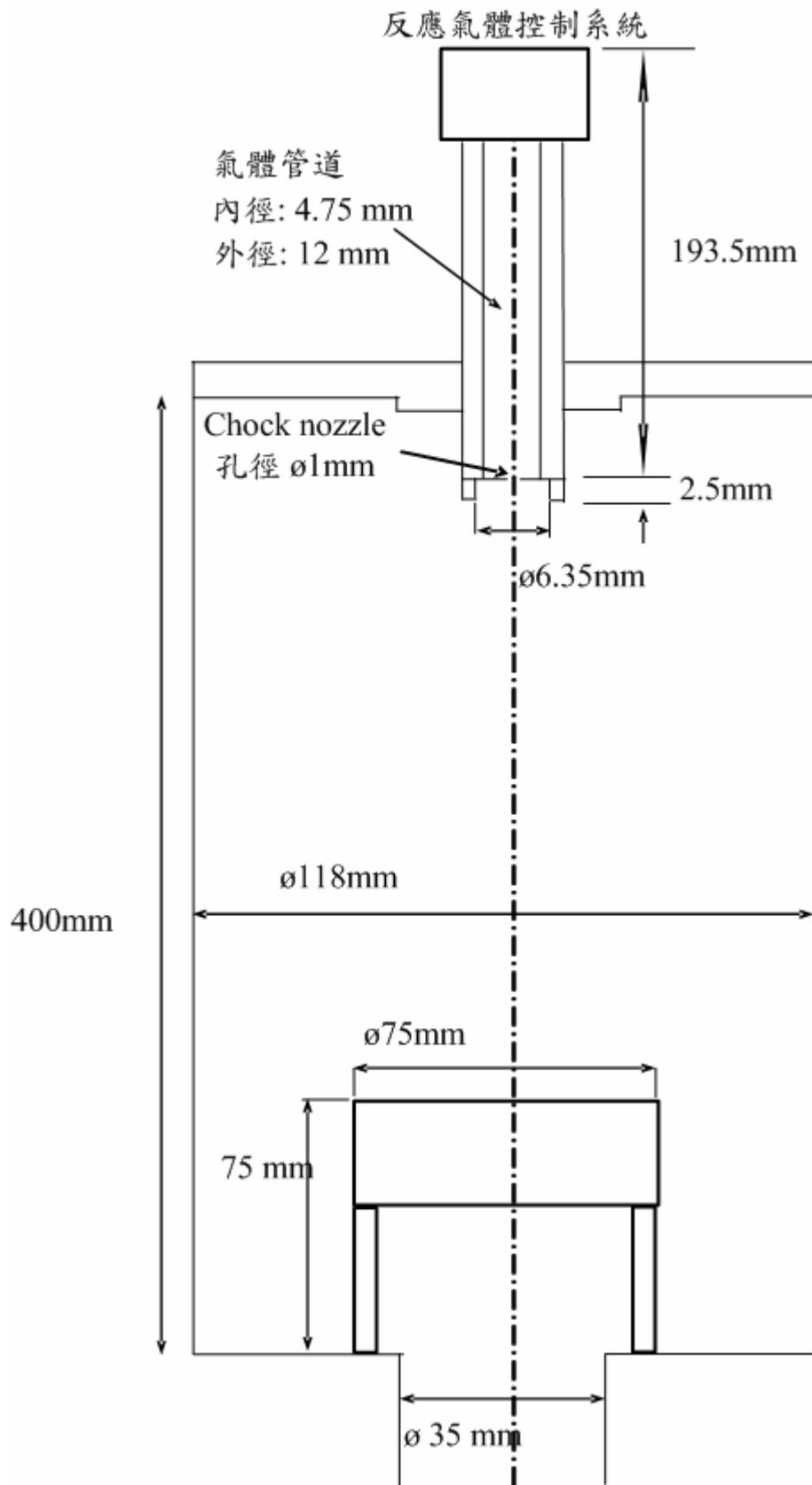


圖 3.2 脈衝壓化學氣相沈積反應器尺寸的示意圖

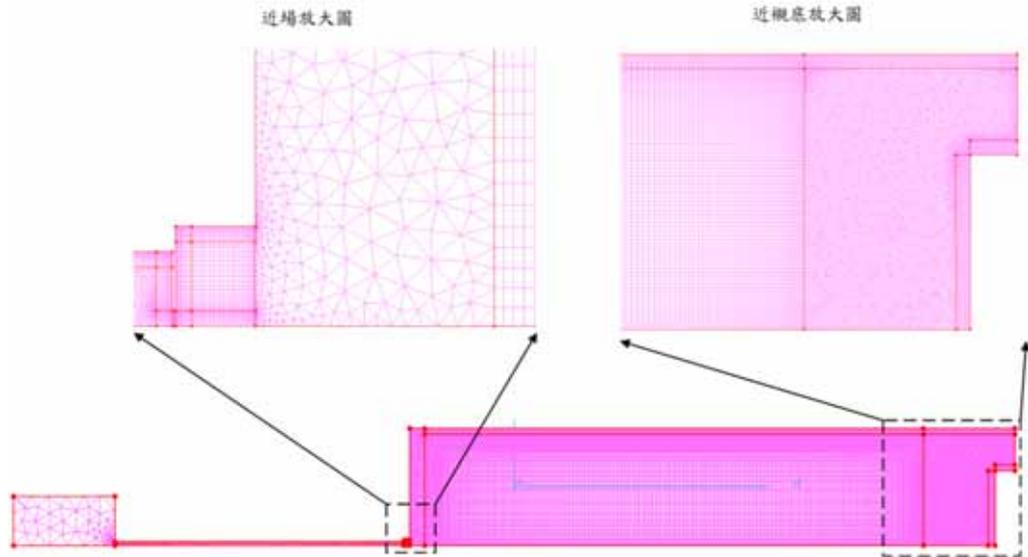


圖 3.3 PPCVD 格網示意圖

3.3.2 模擬測試條件

為進行 PPCVD 反應器流場傳輸現象之模擬研究，規劃下列測試矩陣，用於比較壓力及溫度對 PPCVD 流場變化之影響。規劃條件如下表 3-1 所示：

	Ps(Pa)	Pr(Pa)	Ts(°K)	Tr(°K)	Tw(°K)
case1	1.00E+05	100	300	300	300
case2	1.00E+05	100	300	300	500
case3	1.00E+05	100	300	300	800
case4	1.00E+05	1000	300	300	300
case5	1.00E+05	1000	300	300	800
case6	1.00E+05	10000	300	300	300
case7	1.00E+05	10000	300	300	800
case8	1.00E+05	200	300	300	800
case9	1.00E+05	400	300	300	800

表 3-1 模擬條件矩陣

在表 3-1 中 Ps 及 Pr 分別表示供給氣體壓力及反應器壓力；Ts、Tr 及 Tw 分別表示供給氣體溫度、反應器溫度及基座襯底(晶圓, wafer)溫度。

第四章 結果與討論

4.1 瞬時流場的 2-D 結果

本論文研究以脈衝壓化學氣相沈積(PPCVD)為對象，模擬不同的壓力比(pressure ratio)、不同的基座溫度對 PPCVD 各項參數的影響，以二維非穩態黏滯流來討論各參數對反應器內部流場之變化以及傳輸現象的影響。

4.1.1. 壓力分布

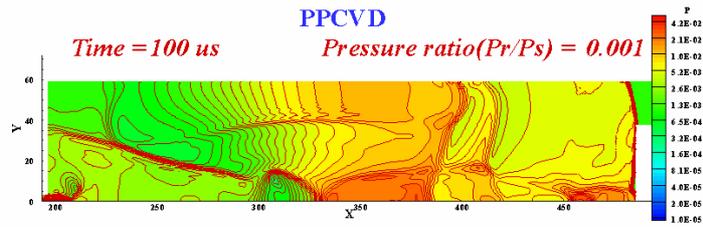
4.1.1.1. 基座襯底溫度相同

在 CVD 的過程中，如果氣體能夠快速到達反應位置，即反應器內基座的位置，則可以儘可能的避免希望發生的化學反應以外的作用產生，也可減少雜質進入反應物與薄膜之中影響薄膜沈積的品質。因此吾人用壓力來找出對流體傳播速率的影響。

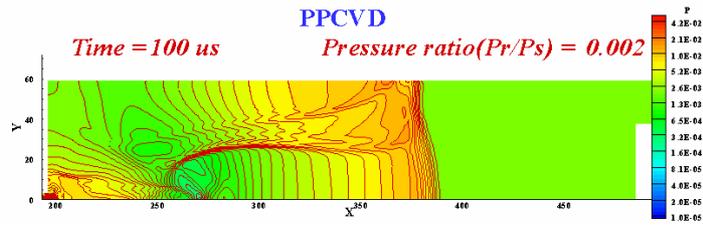
在操作模擬條件時，假設供給壓力 P_s 為 10^5 pa(約 0.987 atm)，供給溫度 T_s 為 300 K，反應器溫度 T_r 300 K，基座溫度 T_w 為 800 K。當模擬進行時改變反應器內壓力 P_r 為 10^2 、 2×10^2 、 4×10^2 、 10^3 以及 10^4 pa使得壓力比(P_r/P_s)為 10^{-3} 、 2×10^{-3} 、 4×10^{-3} 、 10^{-2} 與 10^{-1} 。當流體傳輸至時間 t 為 100 微秒(μs)時比較流場傳播速度與壓力比的關係如圖 4-1 所示，由結果顯示當壓力差異愈大，即壓力比值較小時，流體的傳播速度較快，反之則較慢。

由圖 4-1 流場的傳播現象所示當 $P_r/P_s=0.001$ 在開始後第 100 μs 時氣體已傳播至基座上，傳播速度最快，約為 3000 公尺/秒；當 $P_r/P_s=0.002$ 在開始後第 100 μs 時氣體尚未傳播至基座，氣體最前緣約在 $X=385$ mm 處，故傳播速率約為 1900 公尺/秒。當 $P_r/P_s=0.01$ 以及 $P_r/P_s=0.1$ 的條件下，流場的壓力變化較難分辨出來。

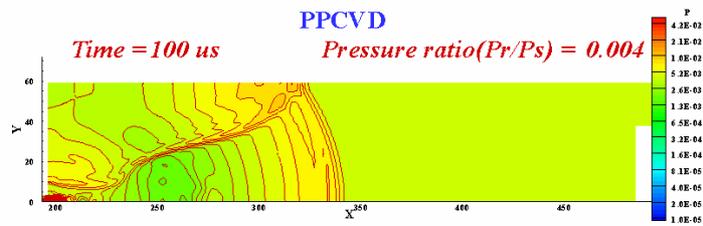
壓力分布在經過流場中連續的傳播約在時間 10ms 時已相當穩定。這樣的流場穩定現象一直持續到模擬結束 100ms 時，因此吾人可以將模擬結果中達到流場穩定的時間，作為將來進行 PPCVD 實驗者參考依據，依使用氣體的時間較短推測，應可以節省氣體的使用，進而降低薄膜沈積所需的成本。



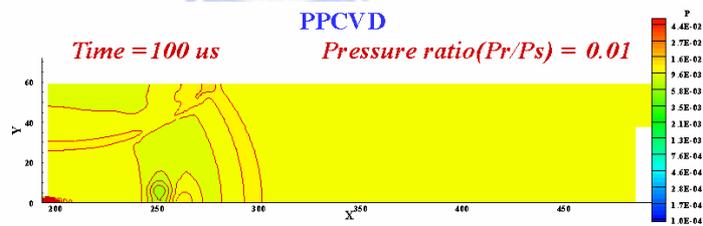
(a)



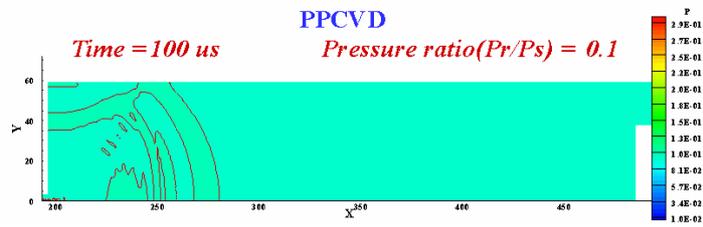
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-1 PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場壓力分布圖，
 $P_s=10^5$ pa, $T_s=300$ K, $T_r=300$ K, $T_w=800$ K, $t=100 \mu$ s (a) $P_r=100$; (b) $P_r=200$; (c) $P_r=400$; (d) $P_r=10^3$; (e) $P_r=10^4$

4.1.1.2. 基座襯底溫度不同

在化學氣相沈積的過程中，通常都採持續加熱基座的方式進行，本研究針對三種不同的溫度條件，進行模擬，找出溫度對流場傳播速度影響，並可由此結果找出較佳的溫度條件，以達成流場穩定的效果。反應氣體在 PPCVD 中用相同的壓力條件下，比較不同的基座溫度對流場變化的影響，基座溫度有下列幾種(1)常溫不加熱 300K(2)持續加熱 500K(3)持續加熱 800K 等。在相同的供給壓力、反應器壓力及反應器溫度下，進行流場分析，如圖 4-2 所示，由結果顯示在氣體進入反應器後 75 μ s 前，即氣體第一次撞擊到基座上之前，氣體的傳播速率與基座溫度無關，並不隨基座溫度的變化而不同，均以非常相近的速率在進行傳輸。當氣體接觸到基座後，流場中不僅受到壓力差所產生強制對流，也因為溫度分布的不同而產生自然對流與擴散作用的影響，使得傳播速率上開始產生了差異，圖 4-3 以第 400 微秒時壓力分布狀況表示氣體經過與基座接觸後，傳播的速度開始有差異，溫度較高的傳播速率較快，其中以常溫不加熱的條件與持續加熱比較較為明顯，而加熱 500K 與加熱 800K 之間的差異則不大，不容易觀察出。

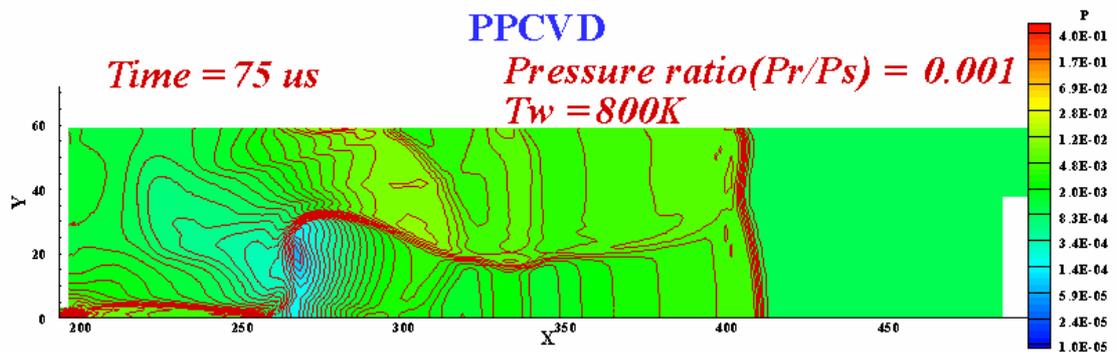
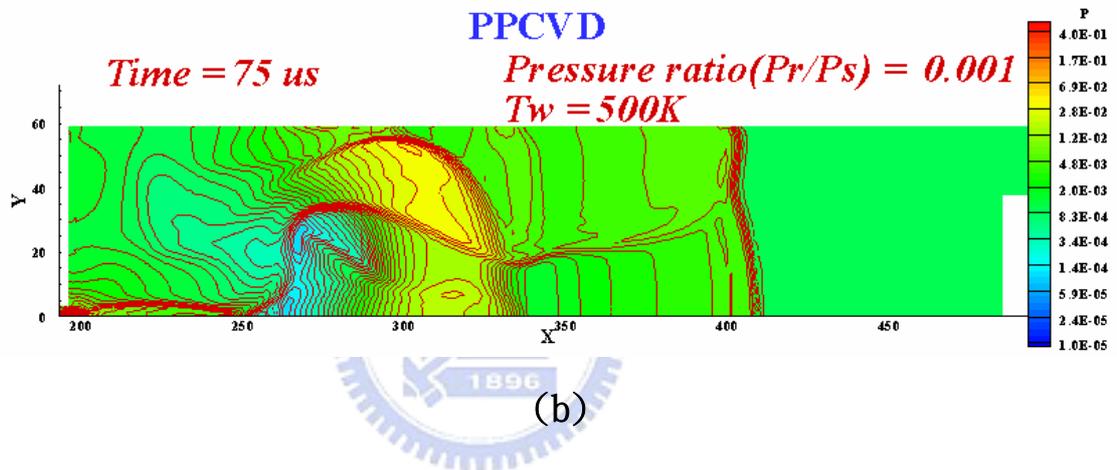
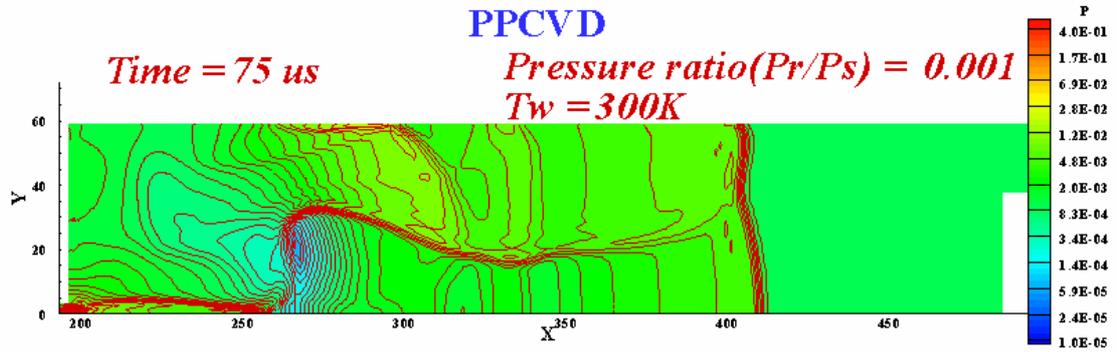
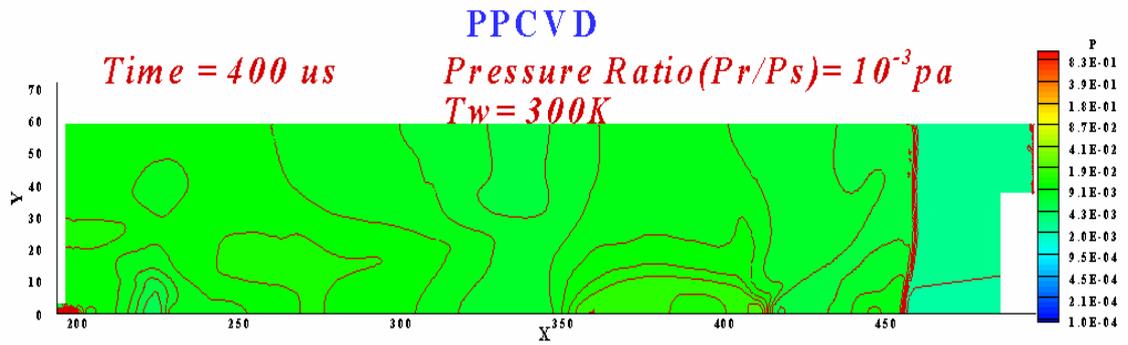
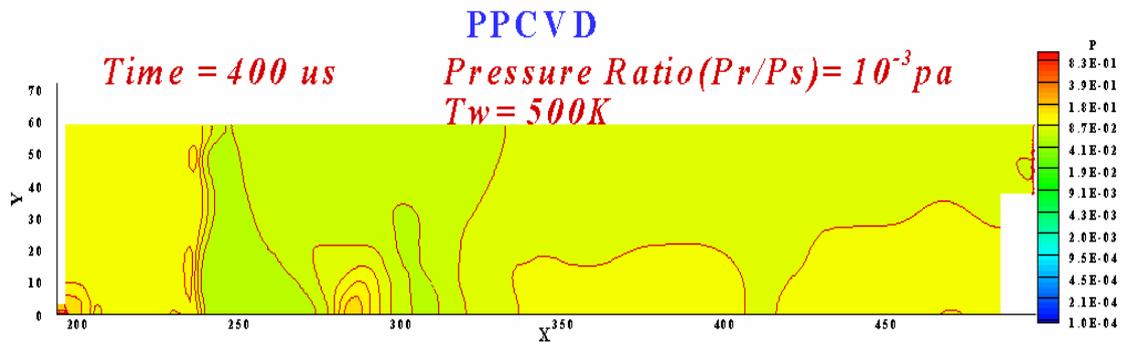


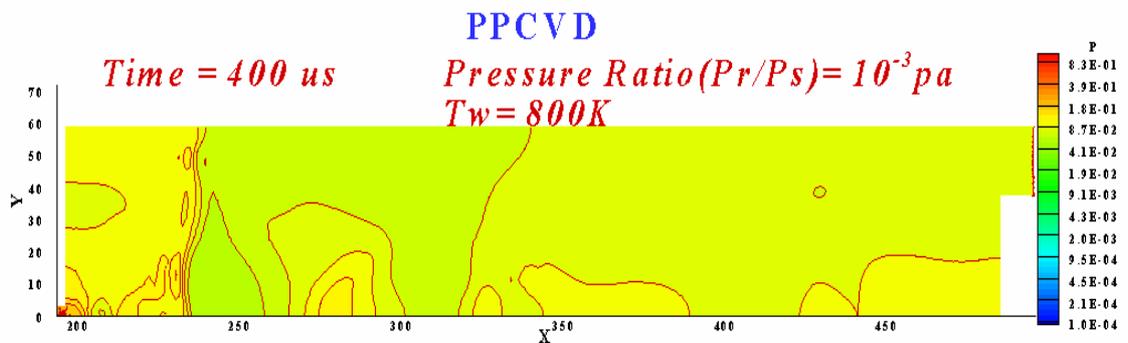
圖 4-2 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場壓力分布圖，
 $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r/P_s=0.001$ ， $t=75 \mu s$ (a) $T_w=300K$ ；(b)
 $T_w=500K$ ；(c) $T_w=800K$



(a)



(b)



(c)

圖 4-3 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場壓力分布圖，
 $P_s = 10^5$ pa， $T_s = 300K$ ， $T_r = 300K$ ， $P_r/P_s = 0.001$ ， $t = 400 \mu s$ (a) $T_w = 300K$ ；(b)
 $T_w = 500K$ ；(c) $T_w = 800K$

4.1.2. 密度分布

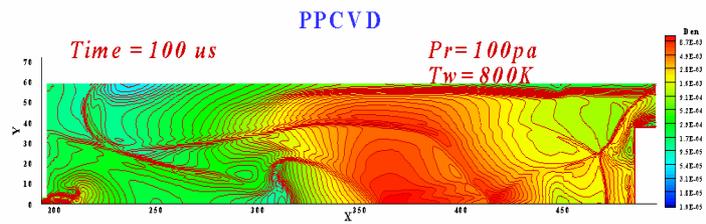
4.1.2.1. 基座襯底溫度相同

在圖 4-4 中，用 800K 的基座襯底溫度，比較不同的反應器壓力下，流場密度在第 100 微秒時的分布狀況，由結果可知道，反應器的壓力愈小的情況下，反應氣體密度分布愈廣，此外要注意的是，在 10^4 pa 的壓力條件下，流體變化的程度很微小，故圖 4-4(e) 中所使用的尺度與其它 4 個不同。

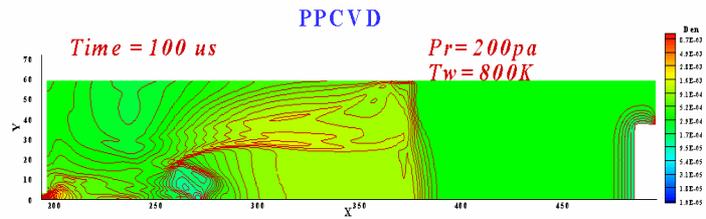
4.1.2.2. 基座襯底溫度不同

在圖 4-5、圖 4-6 中，用 100pa 的反應器壓力下，比較基座襯底溫度在 300K、500K 及 800K 的條件下，流場密度在第 100 微秒以及第 200 微秒時的分布狀況。由圖 4-5 的結果發現不同的基座襯底溫度在相同的壓力條件下，前 100 微秒內傳播速度相近，由結果很難分判其傳播速度上的差異。

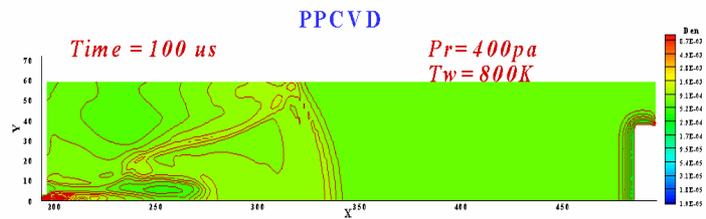
當反應氣體接觸到基座襯底後，由圖 4-6 的結果顯示，在 300K 與 800K 的基座襯底溫度條件下，差異已經可以明顯看出。雖然在 500K 與 800K 的溫度條件下，還不容易觀察出差異性，但隨時間經過愈久，兩者之間的不同也隨之更加明顯。



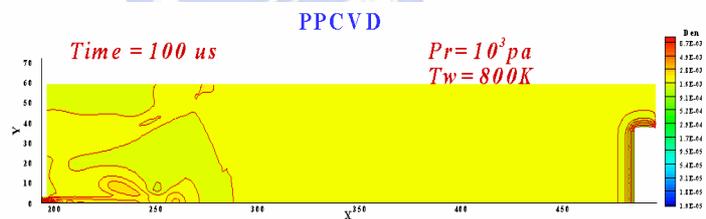
(a)



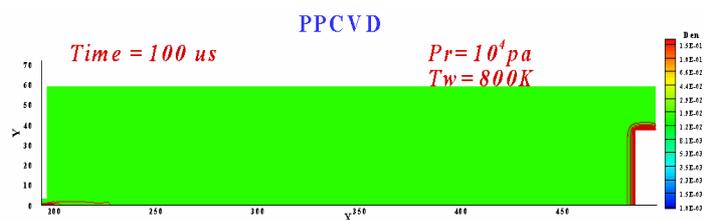
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-4 PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場密度分布圖，
 $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $T_w=800$ K， $t=100$ μ s (a) $P_r=100$ ；(b) $P_r=200$ ；
 (c) $P_r=400$ ；(d) $P_r=10^3$ ；(e) $P_r=10^4$

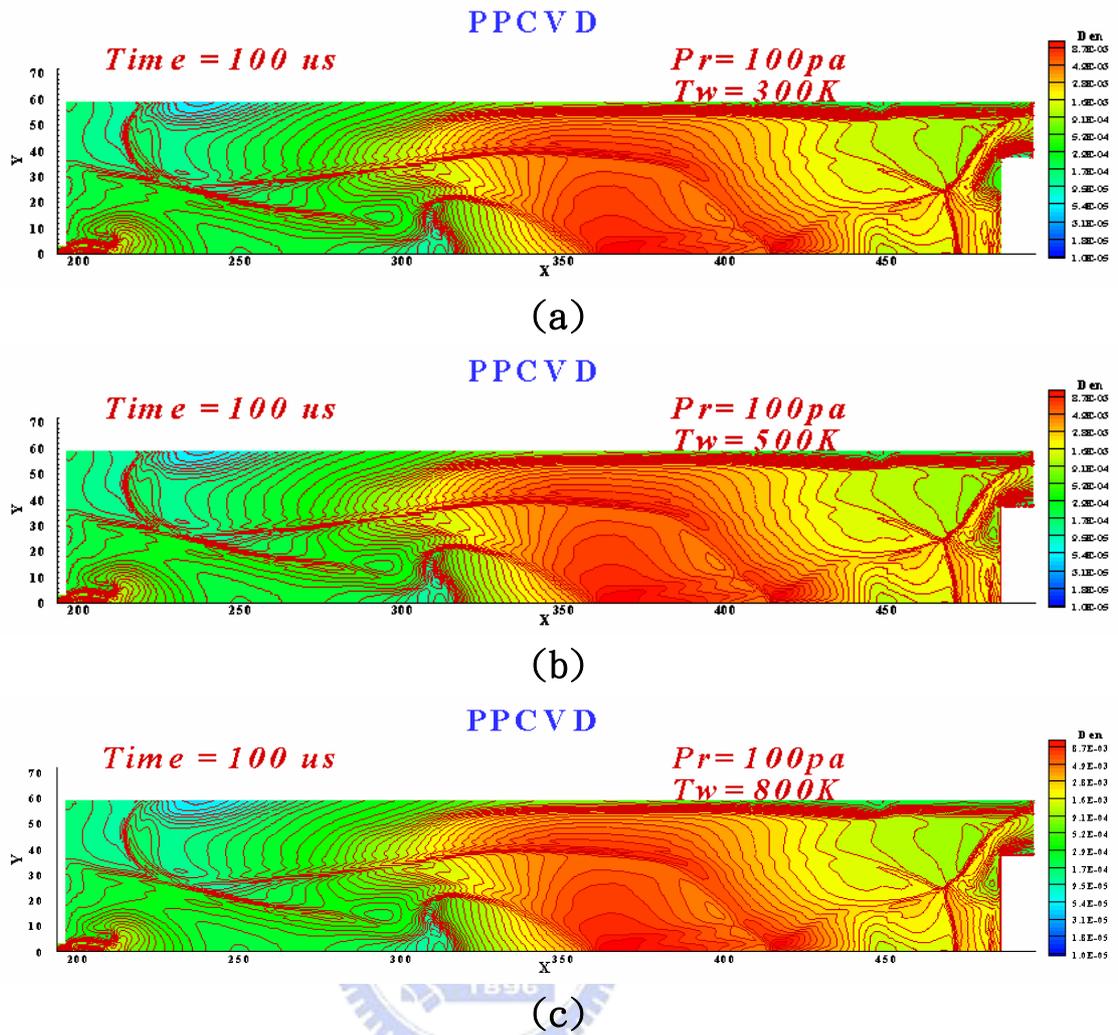


圖 4-5 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場密度分布圖，
 $P_s = 10^5 \text{ pa}$ ， $T_s = 300 \text{ K}$ ， $T_r = 300 \text{ K}$ ， $t = 100 \mu \text{ s}$ (a) $T_w = 300 \text{ K}$ ；(b) $T_w = 500 \text{ K}$ ；
 (c) $T_w = 800 \text{ K}$

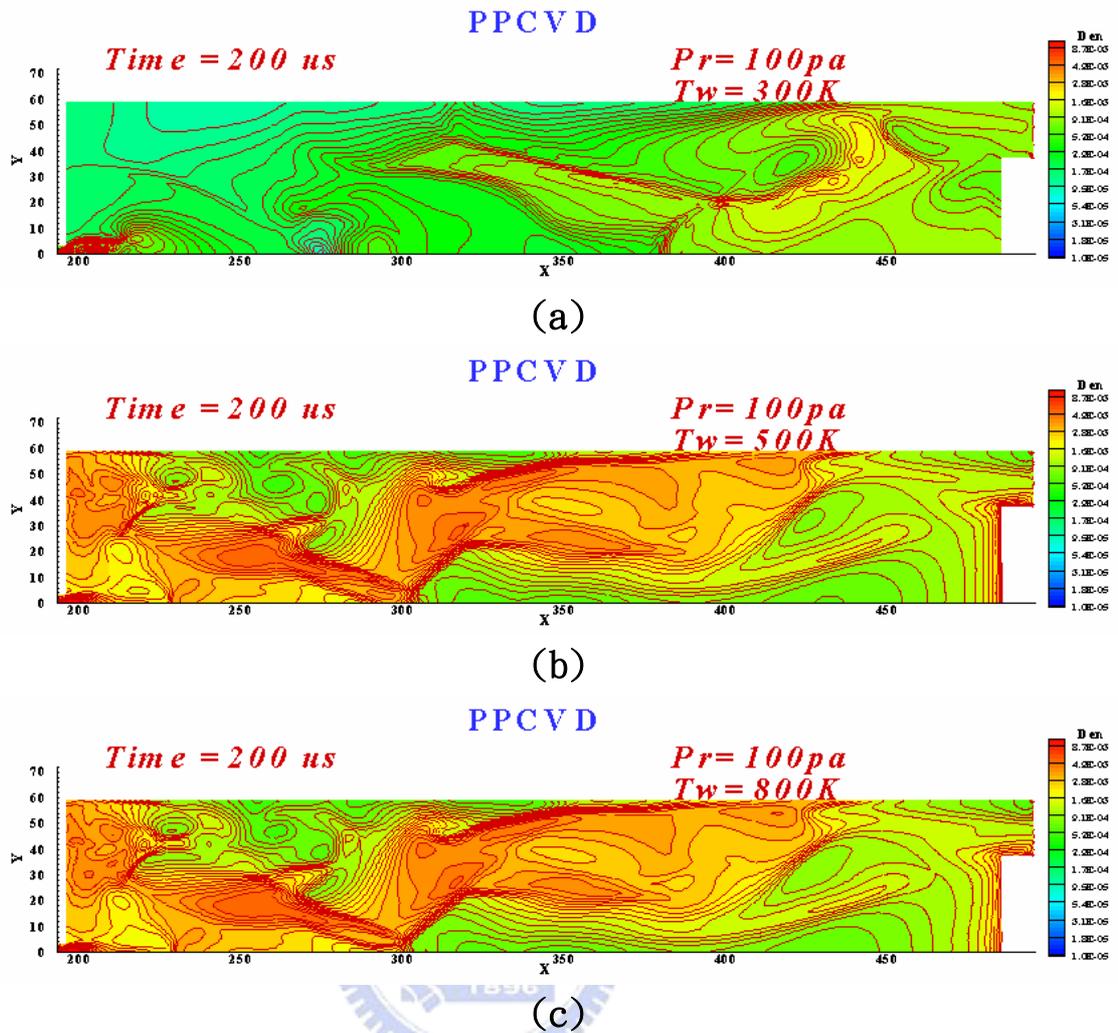


圖 4-6 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場密度分布圖，
 $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $t=200 \mu$ s (a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；
 (c) $T_w=800$ K

4.1.3. 馬赫數分布

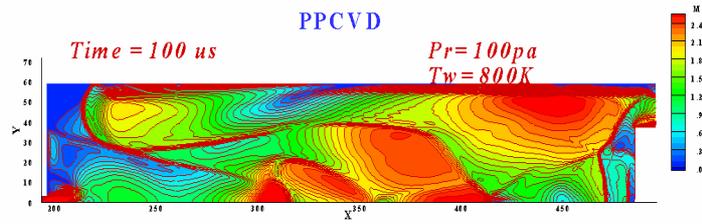
4.1.3.1. 基座襯底溫度相同

在圖 4-7 中，用 800K 的基座襯底溫度，比較不同的反應器壓力下，流場馬赫數在第 100 微秒時的分布狀況，由結果可知道，反應器的壓力愈小的情況下，反應氣體馬赫數愈高傳播較快，結果與壓力分布及密度分布是相符合的。

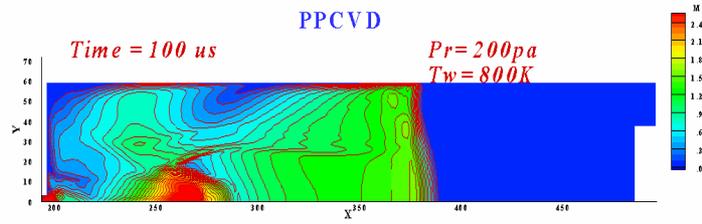
4.1.3.2. 基座襯底溫度不同

在圖 4-8、圖 4-9 中，用 100pa 的反應器壓力，供給壓力固定為 10^5 pa，反應氣體溫度及反應器內部初始溫度定在 300K 的條件下，比較基座襯底溫度在 300K、500K 及 800K 的條件下，流場馬赫數在第 100 微秒以及第 400 微秒時的分布狀況。由圖 4-8 的結果發現不同的基座襯底溫度在相同的壓力條件下，前 100 微秒內傳播速度相近，由結果很難分判其傳播速度上的差異這樣的結果也從壓力、密度的分布上可以觀察得到。

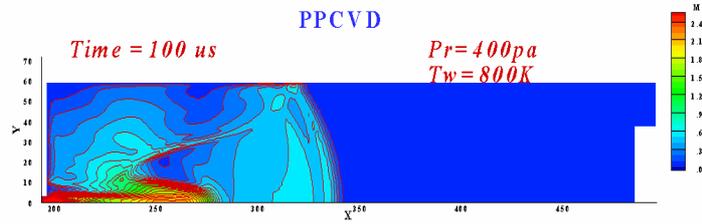
在第 400 微秒，當反應氣體接觸到基座襯底經果一段時間後，由圖 4-9 的結果顯示，在 300K 與 800K 的基座襯底溫度條件下，差異已經可以明顯看出。相較於密度分布較難分判 500K 與 800K 溫度條件下的結果，在馬赫數的分布上圖 4-9 是以經過較長的時間所得結果表示，雖然差異已可觀察出來，但與比 300K 溫度比較的差異仍然較難察覺。



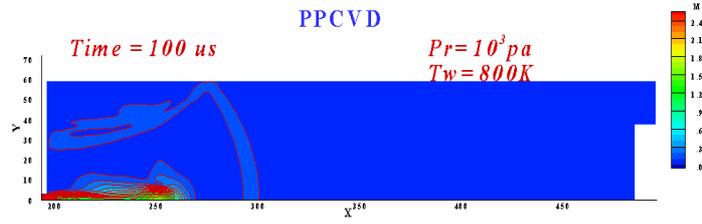
(a)



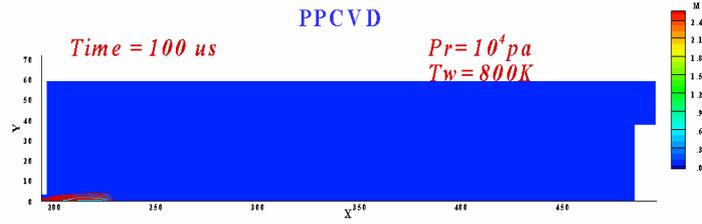
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-7 PPCVD在相同基座襯底溫度不同壓力比之流場馬赫數分布圖，
 $P_s=10^5$ pa, $T_s=300$ K, $T_r=300$ K, $T_w=800$ K, $t=100 \mu$ s (a) $P_r=100$; (b) $P_r=200$;
 (c) $P_r=400$; (d) $P_r=10^3$; (e) $P_r=10^4$

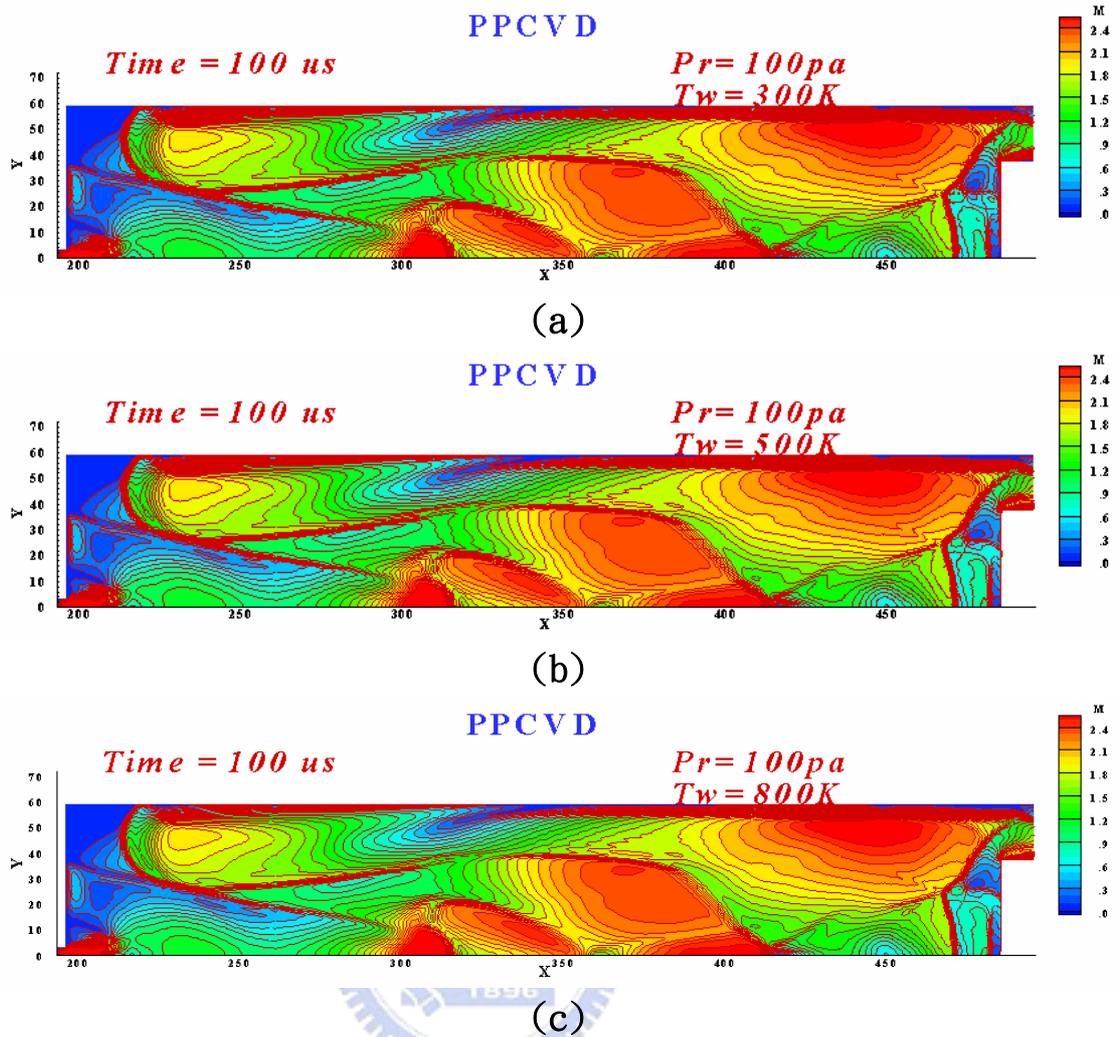


圖 4-8 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場馬赫數分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $t=100 \mu$ s (a) $T_w=300$ K；(b) $T_w=500$ K；(c) $T_w=800$ K

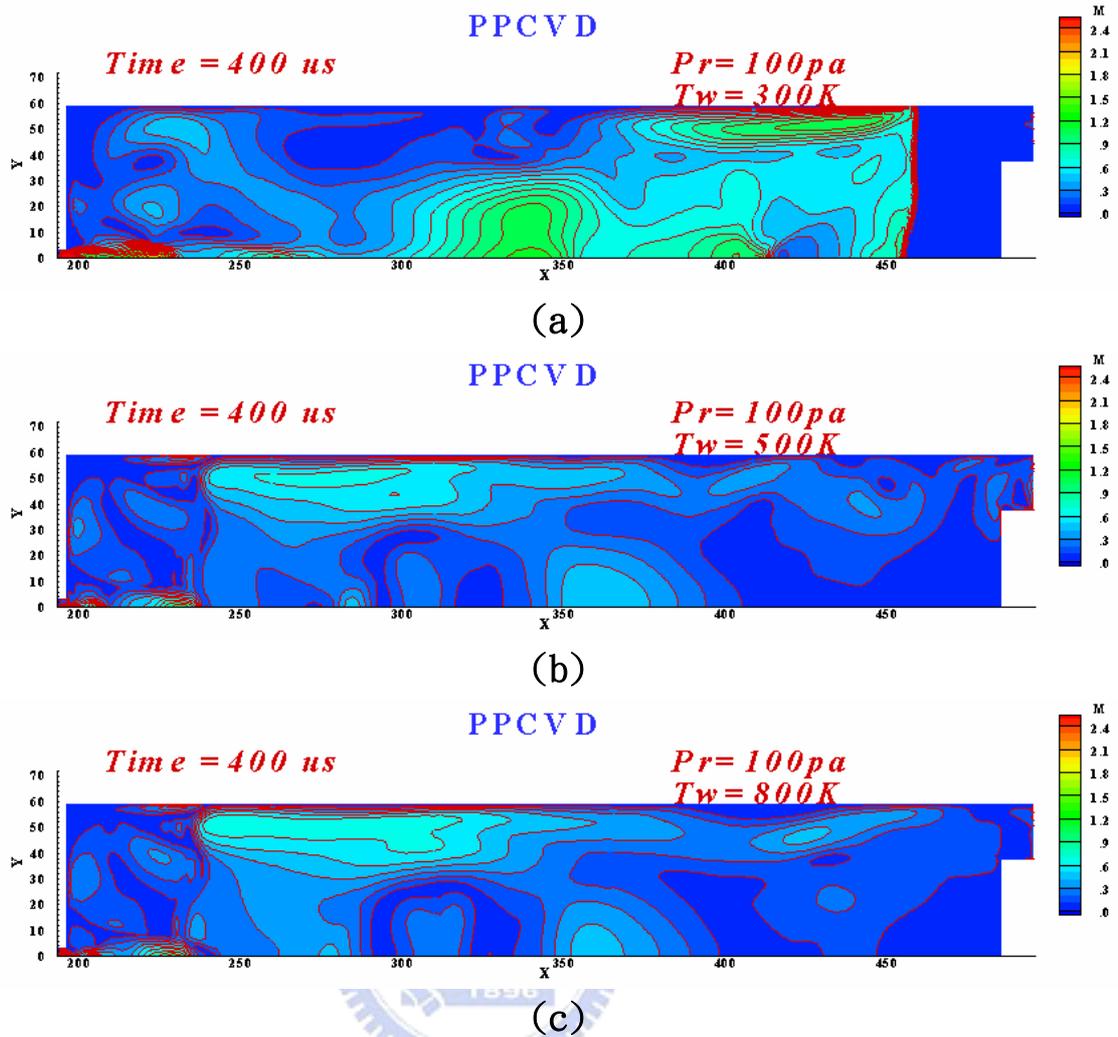


圖 4-9 PPCVD在相同壓力比不同基座襯底溫度之流場馬赫數分布圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $t=100 \mu s$ (a) $T_w=300K$ ；(b) $T_w=500K$ ；(c) $T_w=800K$

4.2 流場現象分析

經由模擬的結果發現，在 PPCVD 反應器中，氣體傳輸過程可以發現震波、擴張波(膨脹波)等現象，並由分析流場的現象說明流場傳輸的現象。本節針對擴張波與震波在流場各時間的位置及產生的物理性質進行分析。並討論其結果是否符合物理現象。

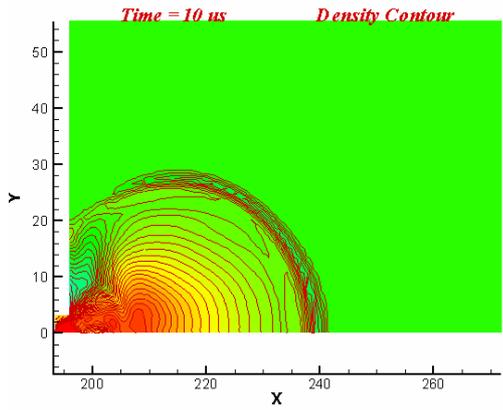
4.2.1. 近場流場分析(near field)

在圖 4-10 中，流體由左側噴喉向右注入反應氣體，由於流體是以超音速的狀態進入，故在流體流經過的區域發生一壓力陡升現象。經這個區域時，流體速度急速上升，如圖 4-10 中，在 $Pr/P_s=0.001$ ，供給溫度、反應器溫度均在 300K，基座溫度為 800K 的條件下，在閥門剛打開時產生震波向右傳播，當震波通過轉折處後流體的壓力產生陡升、密度也隨著上升。

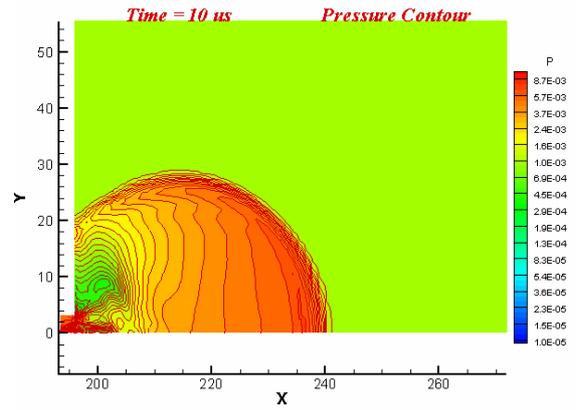
氣體由閥門衝出後，首先產生一次震波，流體運動方向改變為向右與水平夾角約 20~30 度方向前進，圖 4-11 表示相同的條件下，隨著時間進行，當流體再次經過轉折處，即在圖 4-11 中左下方，發生第二次的擴張現象，流體運動方向改變為向右與垂直線夾角約為 45~60 度，由於在圖 4-10 的左側為牆壁，故流體向上方繼續運動，直到前端的震波撞擊至上壁面仍然以震波形式反彈回來，隨時間經過後此現象才漸漸減弱。

由圖可知道擴張波在圖中左側，因為碰到牆面而無法繼續轉向，且因為反射波以及壓力差產生後使得氣體向下轉折後向右傳播。

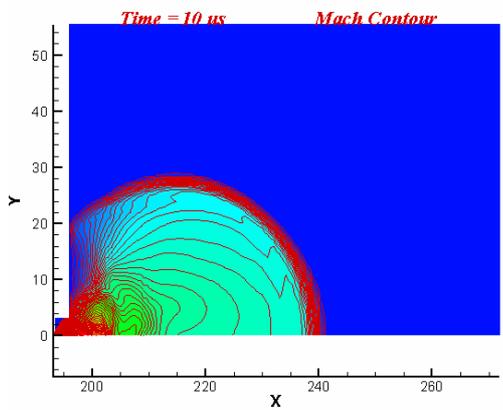
圖 4-12 表示震波傳播接觸上壁面後流場開始壓縮，在接近上壁面處產生震波反壓向對稱軸傳播的現象。此外在圖 4-12 右上方也觀察到，流場向右持續傳播與壓縮後的震波發生作用的複雜現象。



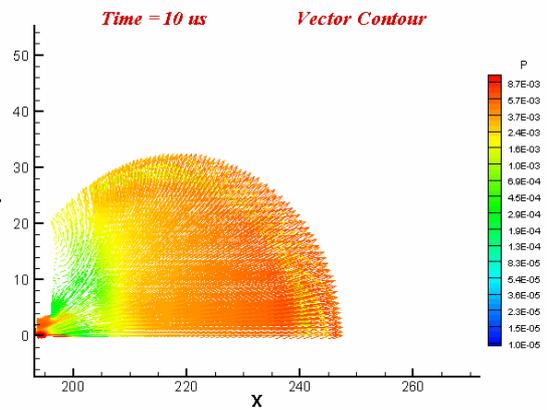
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-10 PPCVD近場流場現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=10 \mu$ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 速度向量圖

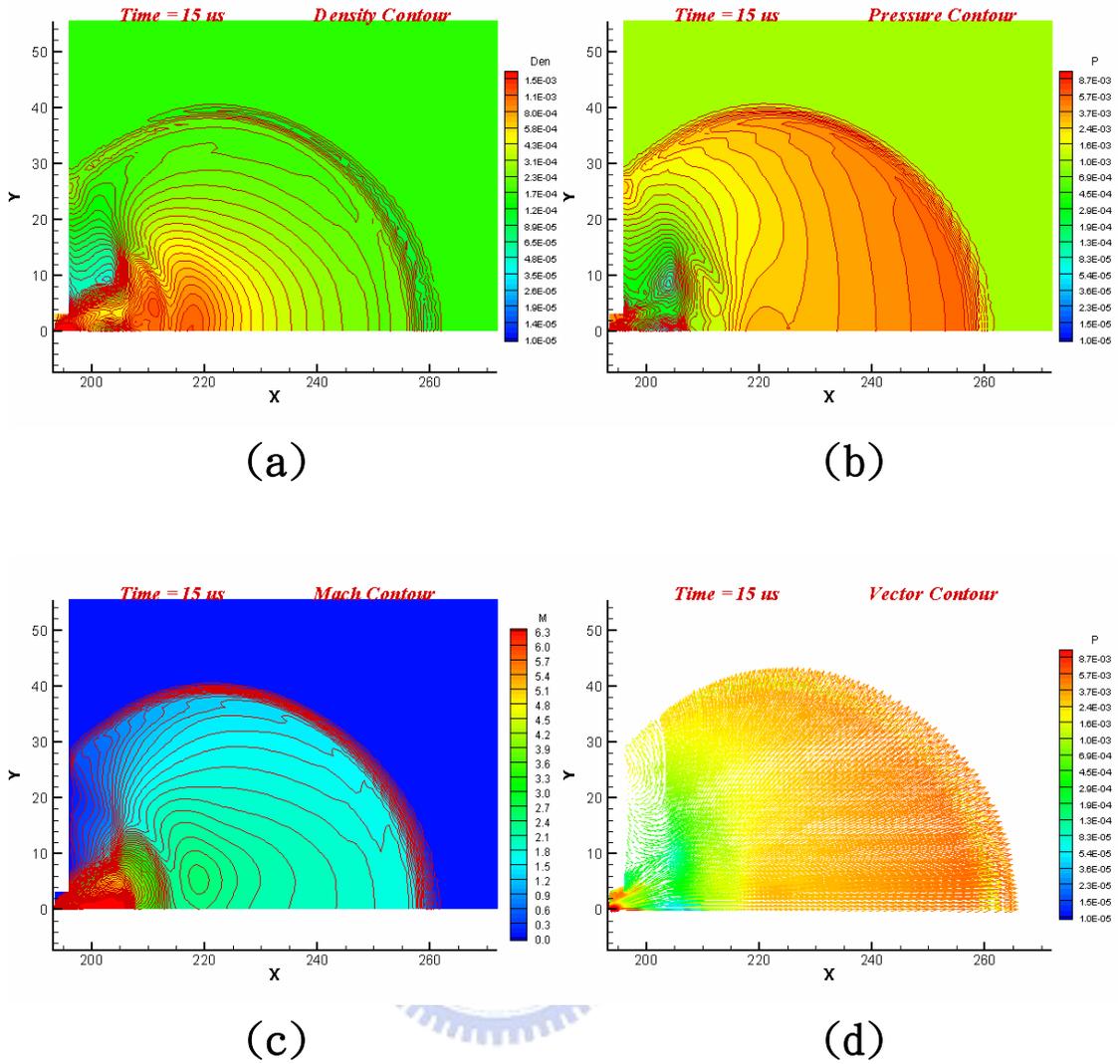


圖 4-11 PPCVD近場流場現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_v=800$ K， $t=15 \mu$ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 速度向量圖

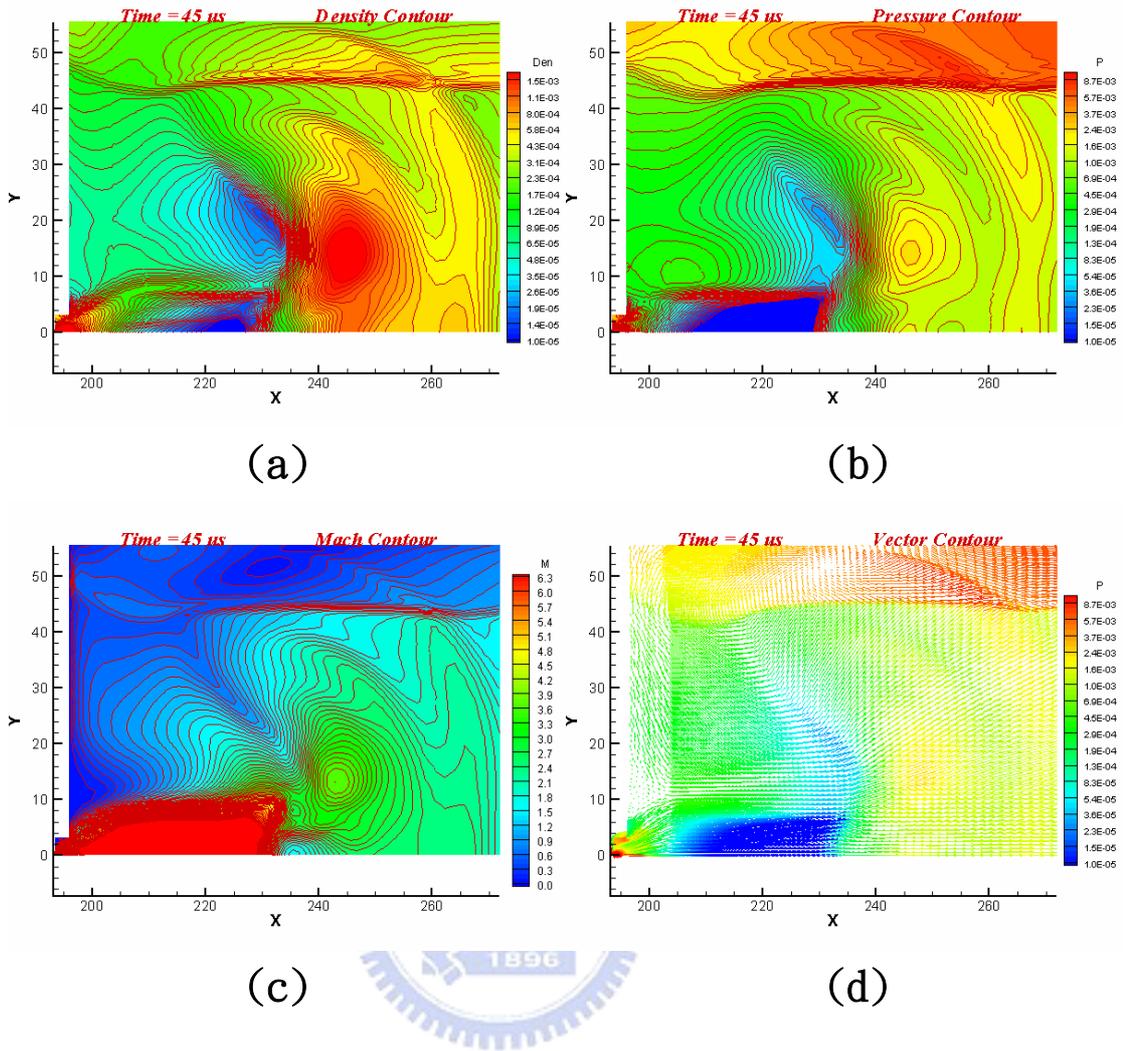


圖 4-12 PPCVD近場流場現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100$ pa， $T_v=800K$ ， $t=45 \mu s$ (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d)速度向量圖

4. 2. 2. 流場驗證

由於本論文研究在實驗方面無法提出相應的數據進行比對及驗證，但是由本研究所進行的模擬結果顯示的物理現象，在相關的研究領域中，已經得到證實，本節將以此為說明。

在 Jong-Uk Kim 的實驗研究中提到，當流體由一高壓經過一孔徑進入低壓區時，如圖 4-13 所示，在流場中會產生一桶狀震波(barrel shock)現象。由本研究近場流場分析結果，在圖 4-12(b)中，從反應氣體注入口處，可以發現與 barrel shock 相同的流場現象。

Jong 的實驗研究結果與本論文研究條件相近，是由一高壓區經過噴喉將電漿注入開放端(open end)的實驗，與本研究所進行的模擬條件，由常壓注入反應氣體至低壓反應器中相似，其流場結構也有顯示出相同的結果。由此可以說明本研究所進行之模擬，符合物理現象。



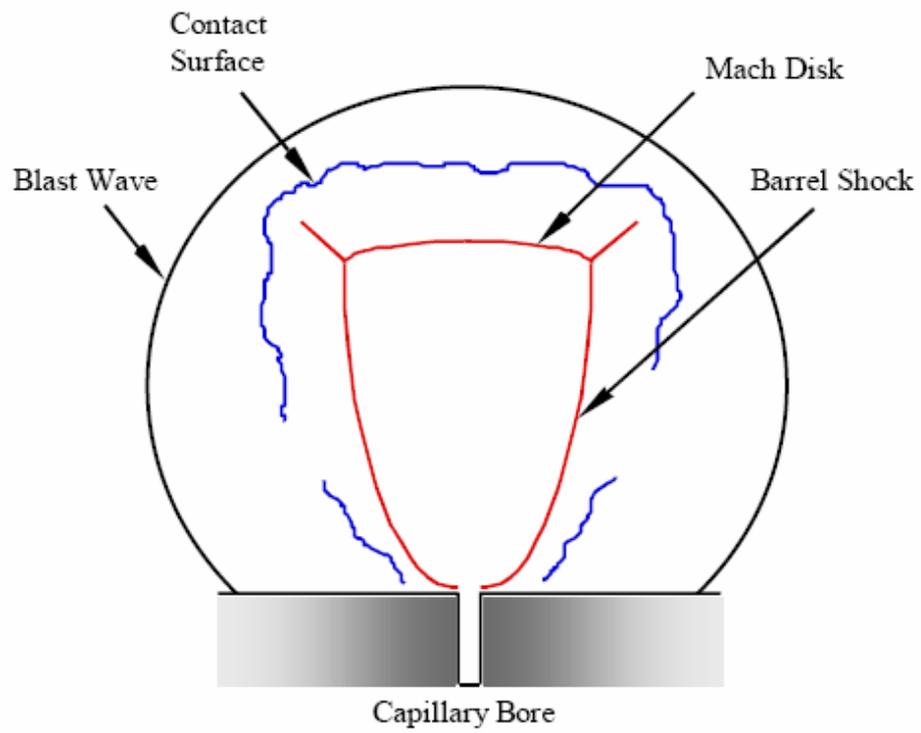


圖 4-13 Barrel Shock 示意圖
(資料來源：Jong-Uk, et al. "EXPERIMENTAL STUDY OF AN UNDEREXPANDED PULSED PLASMA-JET", AIAA-99-0452)

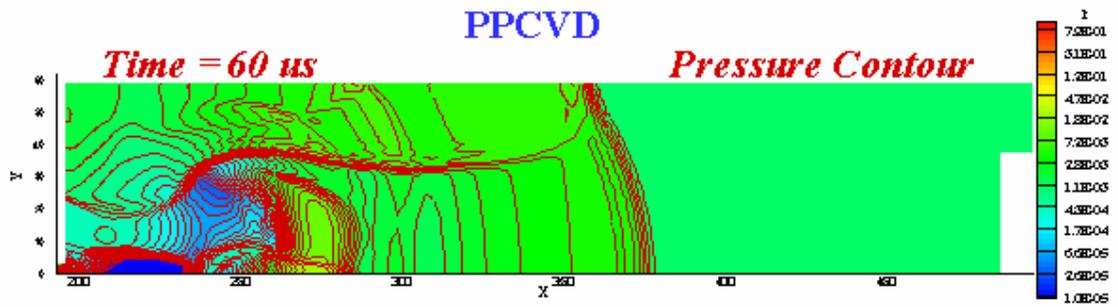
4. 2. 3. 震波(Shock wave)

震波是氣體超音速流動時產生的壓縮現象，它是一個由實驗發現的現象，在震波通過的流體，其速度發生陡降，壓力陡升。通常這樣的現象發生在超音速流體當中，本論文研究的 PPCVD 即是使用超音速噴嘴進行薄膜沈積的設備。

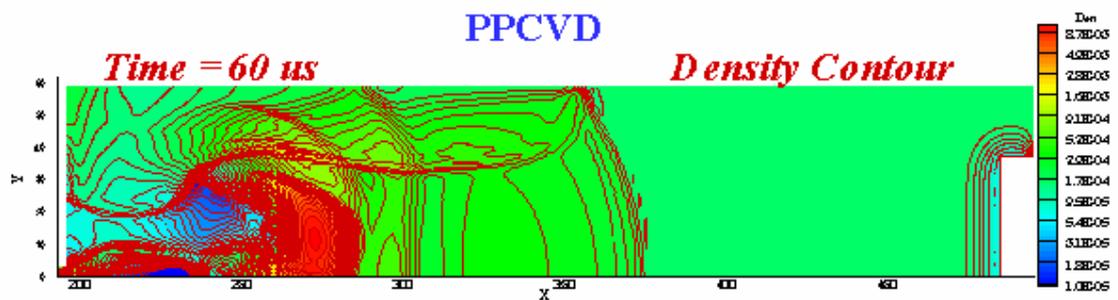
在本研究中可以由流場中看到在模擬最初的 $100 \mu\text{s}$ 當中，有斜震波、接近正震波的現象，並在後續的模擬過程中。反覆在反應器中來回傳輸，直到慢慢消失。圖 4-14 以第 60 微秒時的結果，表示流場在經過擴散後產生局部低壓、低密度區，為了達到平衡，流場產生一震波而出現局部高壓、高密度區，此震波向右、向上傳播接觸到上壁面後，震波經壓縮加速向下向右傳播。

如圖 4-15 所示，在第 85 微秒時震波已經接觸上壁面而壓縮向右、向下傳播。加上原本向右傳播的水平速度分量，震波的傳播速度已超過在圖中右側的擴散波傳播速度。圖 4-16 是以第 94 微秒時的結果，表示震波追上擴散波前的一刻流場現象。

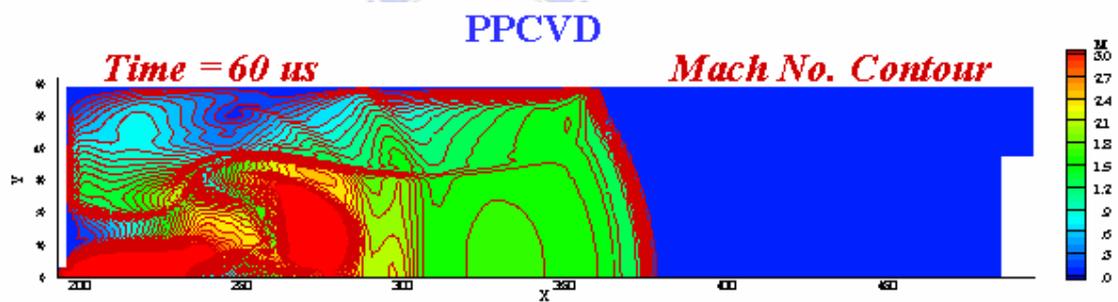




(a)

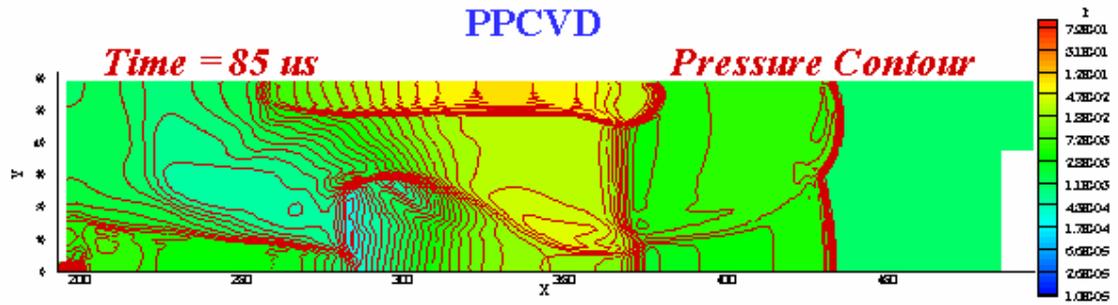


(b)

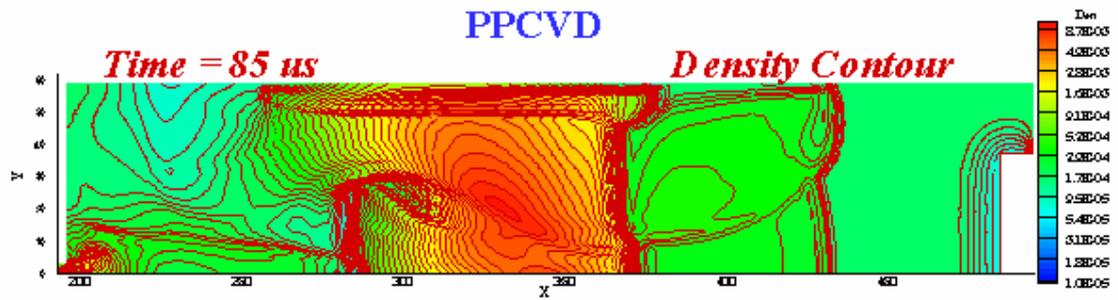


(c)

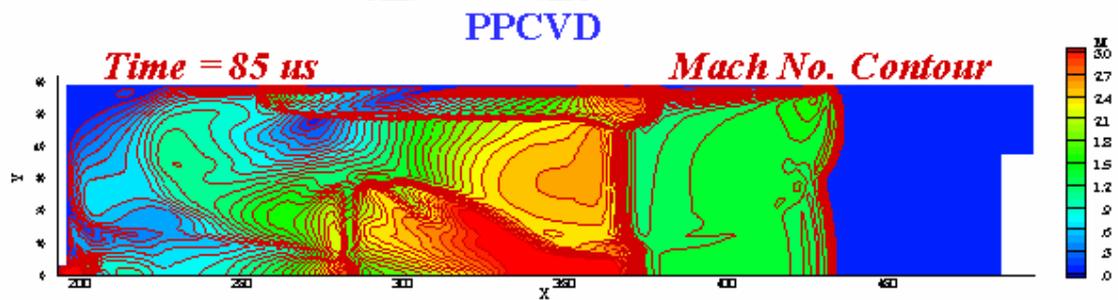
圖 4-14 PPCVD流場震波現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100$ pa， $T_v=800K$ ， $t=60 \mu s$ (a) 壓力分布圖；(b) 密度分布圖；(c) 馬赫數分布圖；



(a)

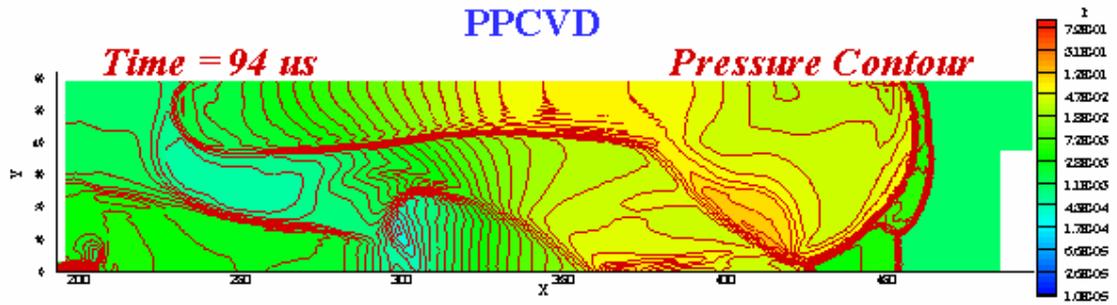


(b)

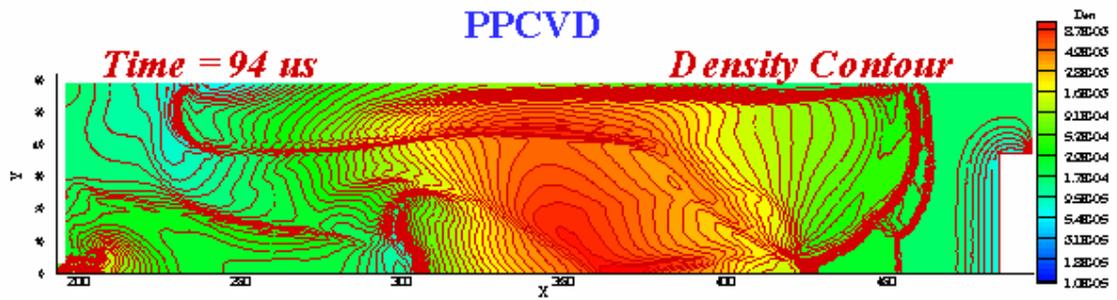


(c)

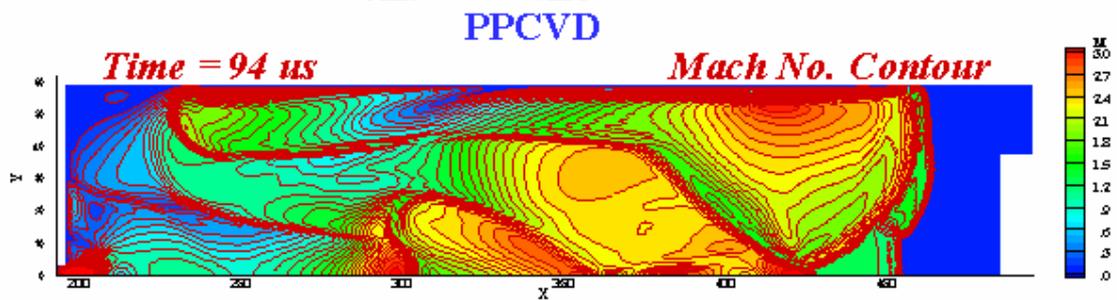
圖 4-15 PPCVD流場震波現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100$ pa， $T_w=800K$ ， $t=85 \mu s$ (a) 壓力分布圖；(b) 密度分布圖；(c) 馬赫數分布圖；



(a)



(b)



(c)

圖 4-16 PPCVD流場震波現象示意圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100$ pa， $T_w=800K$ ， $t=94 \mu s$ (a) 壓力分布圖；(b) 密度分布圖；(c) 馬赫數分布圖；

4.2.4. 流場物理性質分析

4.2.4.1. 沿對稱軸剖面圖

為了瞭解在 PPCVD 製程中的傳輸現象，以及擴散波、震波在 PPCVD 反應器中是在何時發生、對流場中的壓力、密度、速度等物理性質有何影響，因此以基座襯底溫度 800K，反應器壓力 100pa 的條件為例，進行物理性質的分析。

吾人以靠近反應器中軸，即本模擬模型之對稱軸進行剖面後所得到的物理性質，如圖 4-17(a)，進行時序上的研究。在圖 4-18 中吾人以第 10 微秒時，沿對稱軸之流場取剖面後所得到的物理性質剖面圖。

在圖 4-18~4-22 所使用的溫度、壓力條件均相同，同為 $P_s=10^5$ pa， $P_r=100$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $T_w=800$ K。圖 4-18 表示在流體剛由高壓氣槽噴出，流體的壓力、密度很快的下降以達到與反應器內壓力平衡。由結果可以觀察到約在 $X=240$ mm 已可看見一速度、壓力、密度陡升的區域，推斷此即為震波在該時刻的位置，同時由結果可以發現一擴散波現象同時在 $X=200$ mm 處產生。

經過 40 微秒後，當時間來到第 50 微秒時，如圖 4-19 所示，在第 10 秒所產生的震波已傳播至 $X=350\sim 360$ mm 處，傳播速度約為 2875 公尺-每秒。除此之外，由圖 4-19 的結果顯示，在接進噴嘴出口 ($X=193.5$ mm) 處由於震波不斷增強，約在第 45 微秒時在 $X=240$ mm 處，產生另一個震波與相對應的擴散波，約在圖 4-19 中 $X=250$ mm 處。

當時間進行到第 75 微秒時，由圖 4-20 觀察，吾人至少可以找出三個震波及擴張波，其中第三個產生的時間約在第 73 微秒時，位置仍是在 $X=240$ mm 處。

在前面一節中提到，約在時刻第 94 微秒時，PPCVD 反應器內部反應氣體傳播至上壁面後壓縮向下，並產生一個震波向右、向下傳播，在該時刻追上第一個震波的現象在此亦可得到物理性質上的印證。圖 4-21 表示時刻為第 95 微秒時由於震波追上擴張波後，壓力梯度、速度梯度等物理性質均瞬間加大，由剖面圖看來似乎是另一個強力震波與擴散波在 $X=450$ mm 處形成。

在後續的時間中，PPCVD 反應器流體在牆面及基底等來回反射數次，由其物理性質的變化，與水平方向速度分量及垂直方向速度分量可以得知流體傳播的方向。當 PPCVD 反應器內部流體持續運動至時刻

第 30 毫秒時，反應器內的流體在對稱軸附近的物理性質已接近穩定狀態，不再有明顯的變化，由圖 4-22 的結果可觀察發現，在該時刻，靠近噴嘴出口處有一擴散波—震波產生在該處。

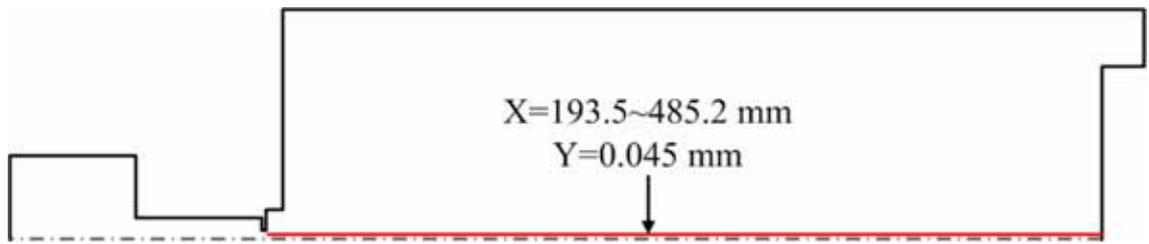
4.2.4.2. 沿襯底剖面圖

靠近襯底的流場物理性質進行剖面分析，測試條件均為 $P_s=10^5\text{pa}$ ， $P_r=100\text{pa}$ ， $T_s=300\text{K}$ ， $T_r=300\text{K}$ ， $T_w=800\text{K}$ 。在圖 4-23 中表示當流場進行到第 $96\mu\text{s}$ 時反應氣體首次接觸到襯底上，襯底前的流場物理性質剖面資料產生相當大的不均勻及變化。

隨著時間經過，靠近襯底的流場物理性質漸漸達到穩定，當模擬時間達到 15ms 時靠近襯底的流場物理性質幾乎已經停止變化如圖 4-24 所示，直到模擬結束。

在反應氣體注入反應器的過程中，反應器內部很快被反應氣體充滿，艙壓因此上昇，由於抽氣排氣遠比反應器內部艙壓升高速度來得慢，因此流場漸漸被壓縮至靠近反應器中央，即對稱附近。

由圖 4-25 結果顯示，不同的襯底溫度，達到穩定的反應器艙壓(約為 10^{-3}atm)時間也不同，保持室溫的測試條件，相較持續加溫的測試條件可以較短時間達到穩定艙壓。由圖 4-26 的結果顯示，壓力比值 (Pressure Ratio)較小的測試條件，較快達到穩定的艙壓，而且其影響較溫度差異來的明顯。

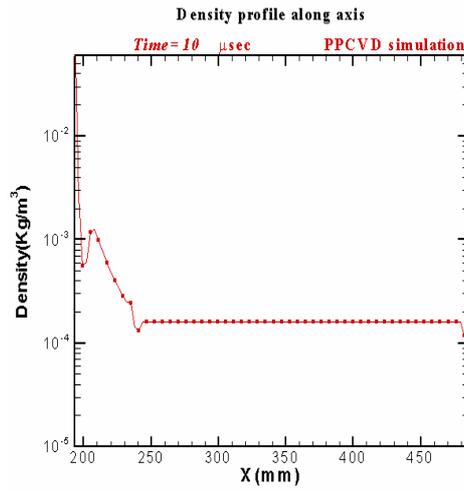


(a)

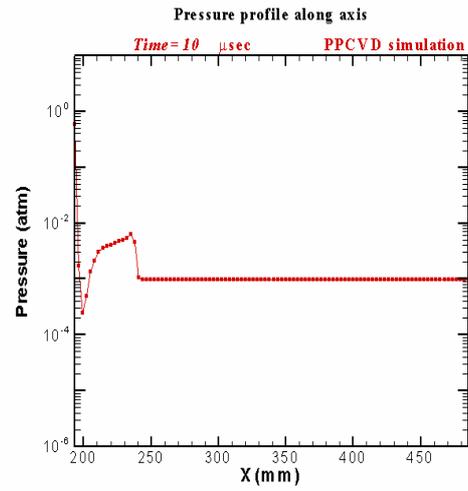


(b)

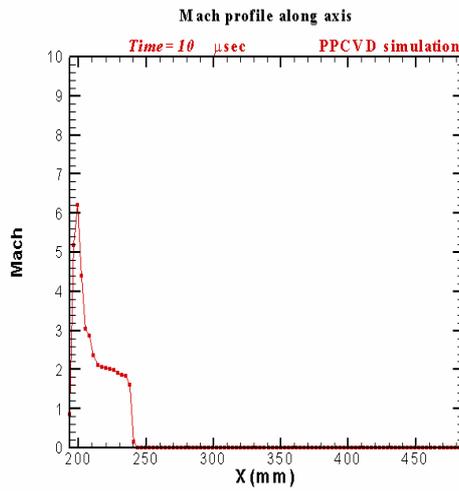
圖 4-17 PPCVD 流場剖面分析示意圖(a) 沿對稱軸剖面；(b) 沿襯底剖面；



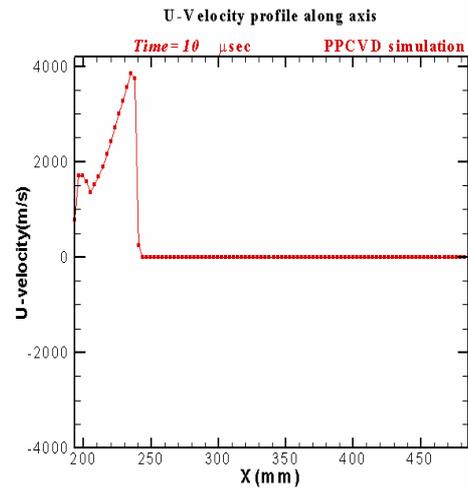
(a)



(b)

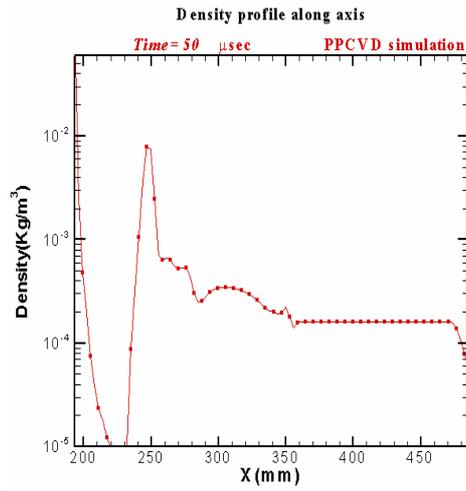


(c)

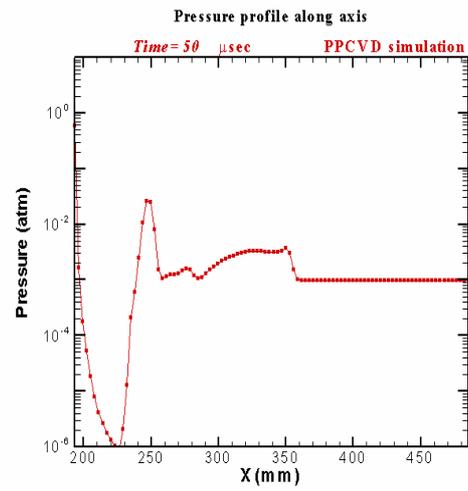


(d)

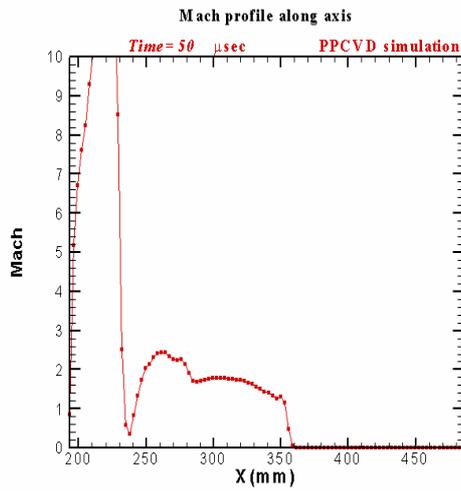
圖 4-18 PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=10$ μs (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



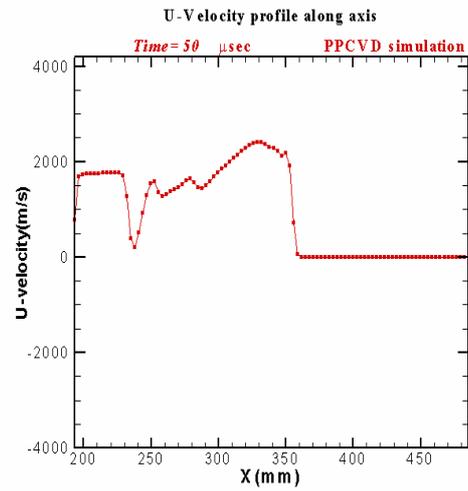
(a)



(b)

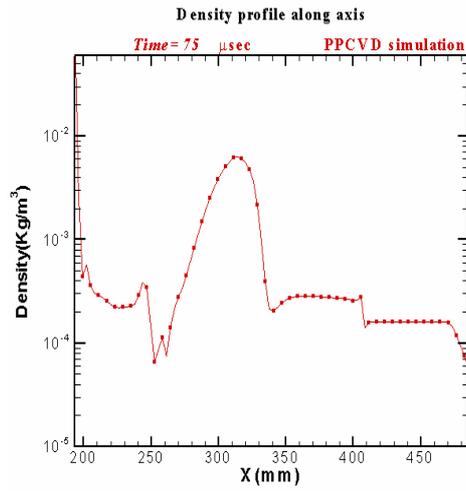


(c)

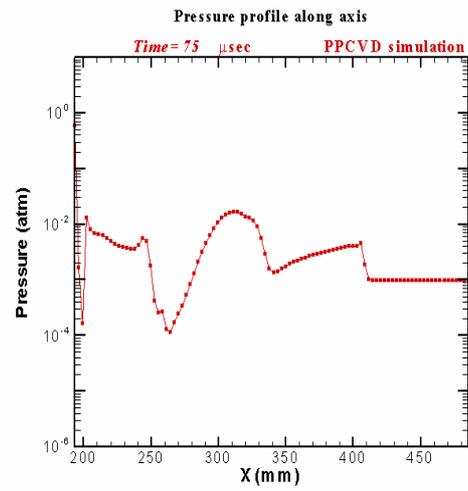


(d)

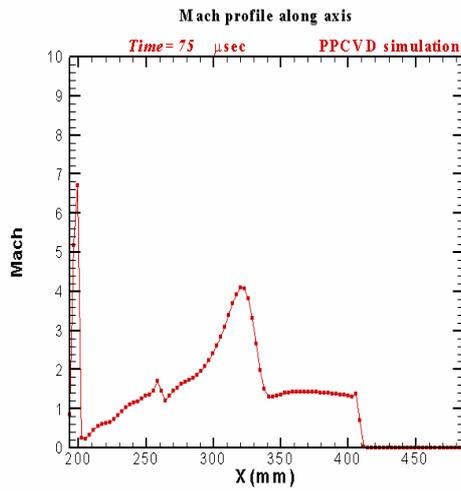
圖 4-19 PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=50$ μ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



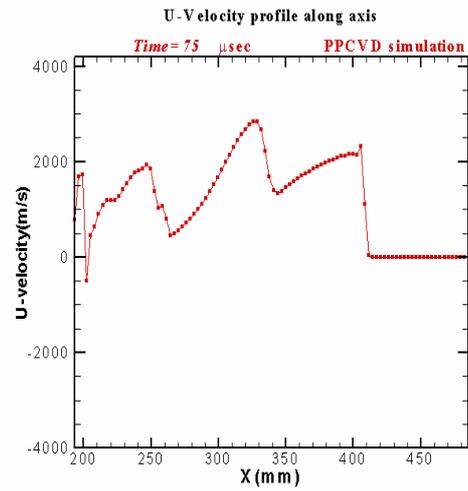
(a)



(b)

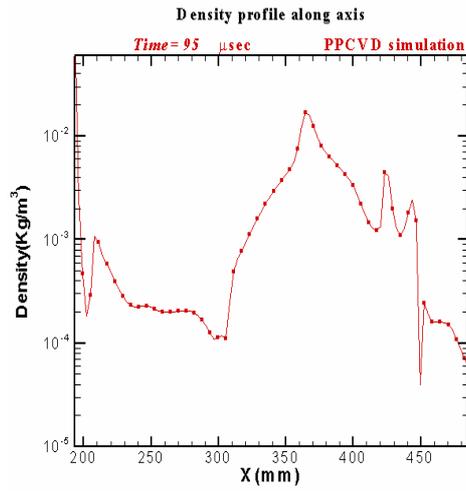


(c)

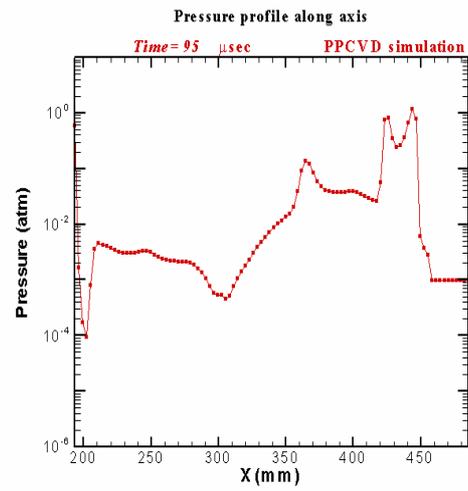


(d)

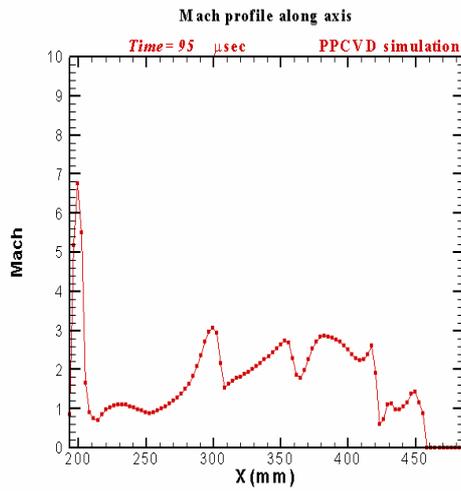
圖 4-20 PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=75$ μ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



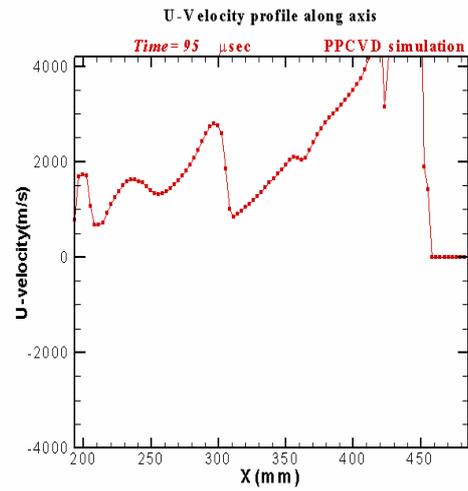
(a)



(b)

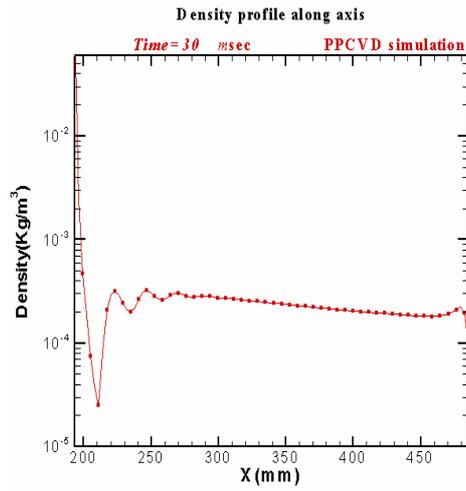


(c)

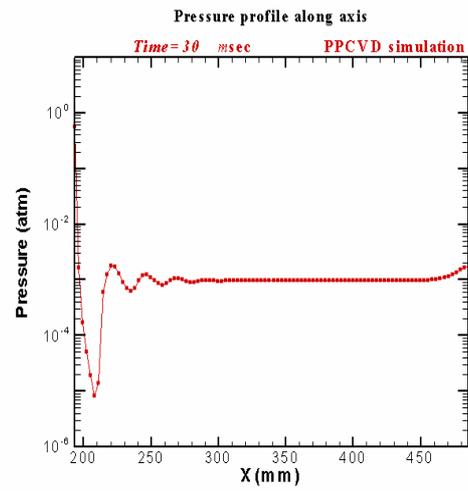


(d)

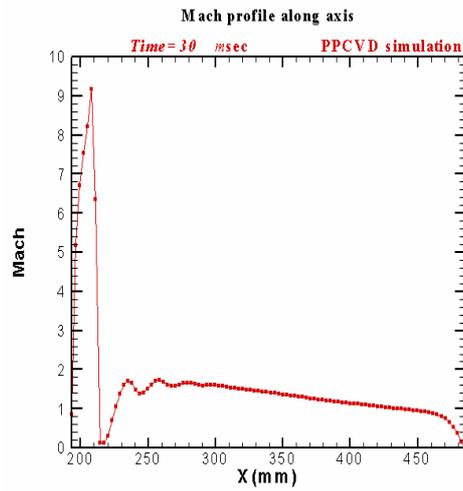
圖 4-21 PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=95 \mu$ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



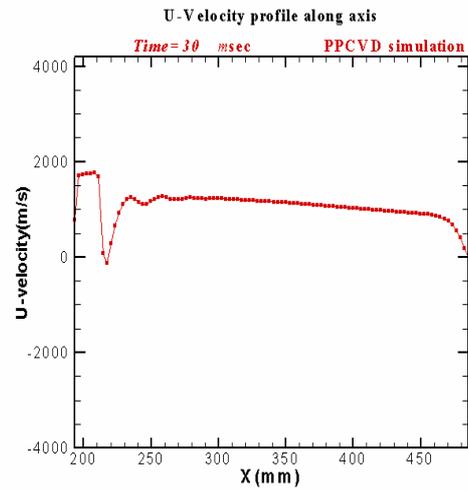
(a)



(b)

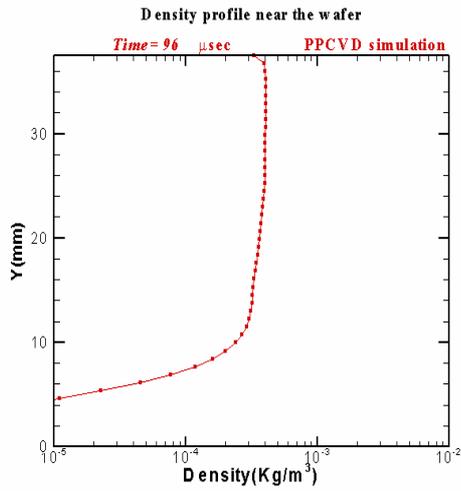


(c)

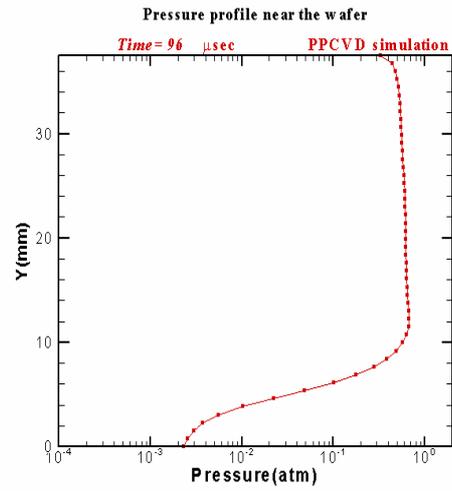


(d)

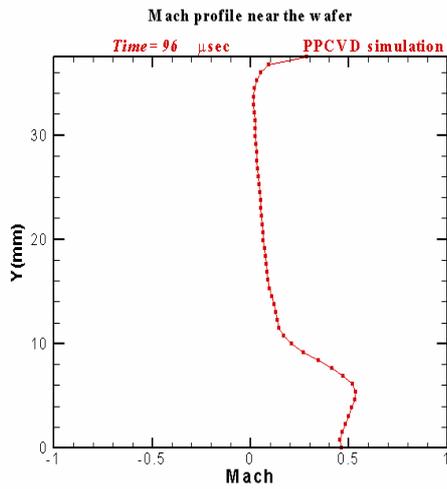
圖 4-22 PPCVD沿對稱軸所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=30$ ms(a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



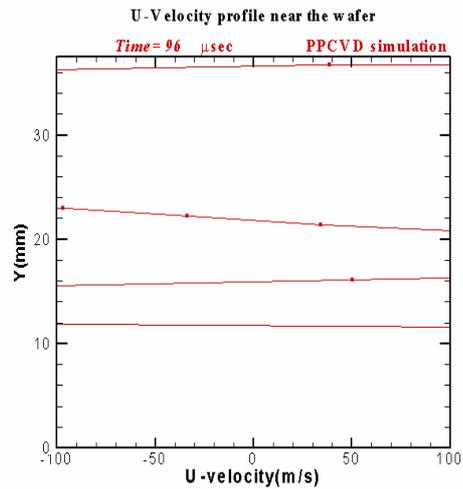
(a)



(b)

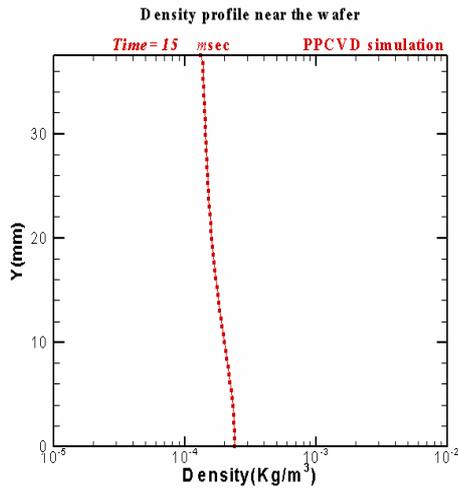


(c)

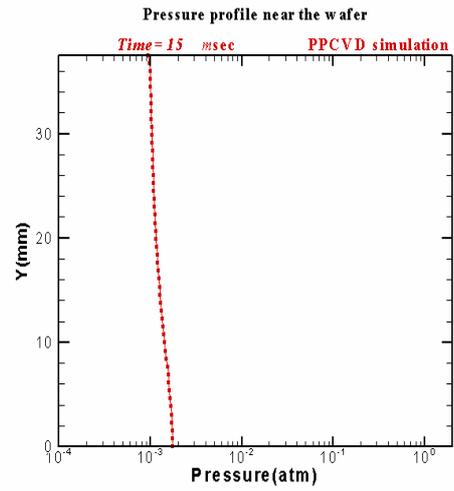


(d)

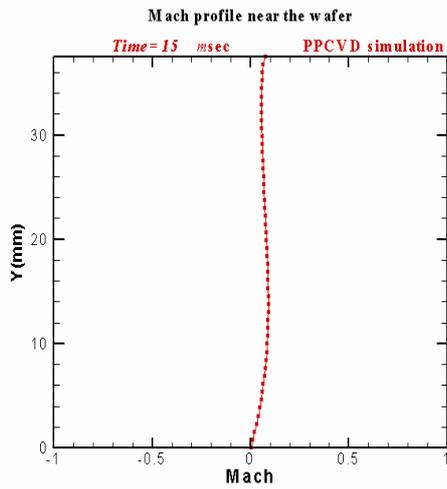
圖 4-23 PPCVD沿襯底所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=96$ μ s (a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



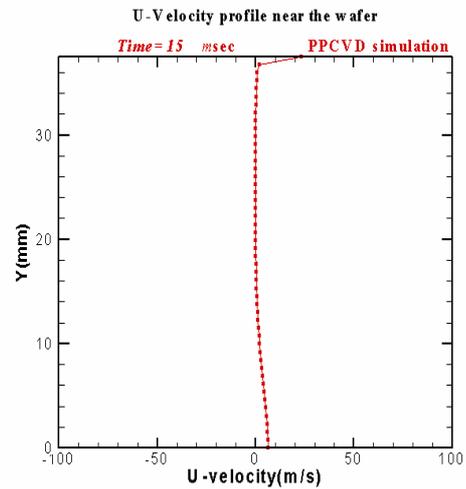
(a)



(b)

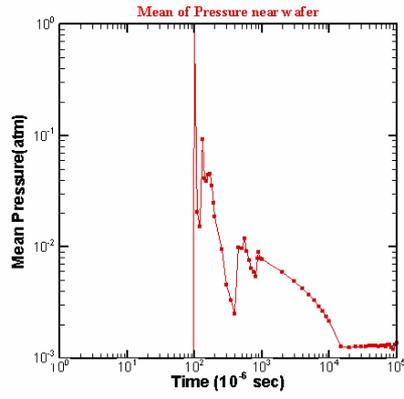


(c)

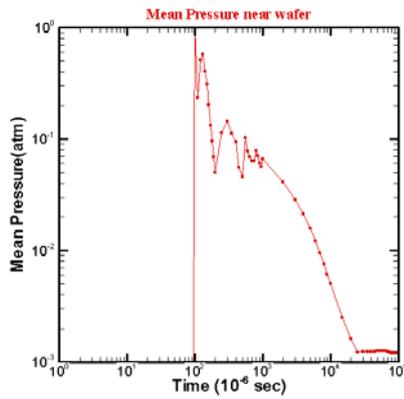


(d)

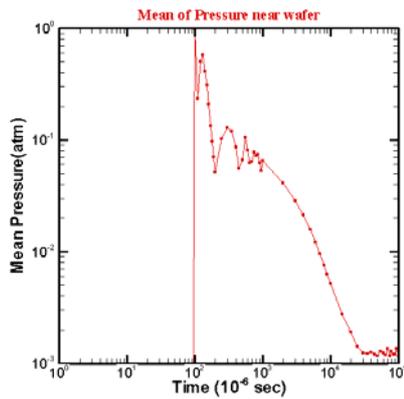
圖 4-24 PPCVD沿襯底所得流場物理性質剖面圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K， $t=15$ ms(a) 密度分布圖；(b) 壓力分布圖；(c) 馬赫數分布圖；(d) 水平速度分布圖；



(a)

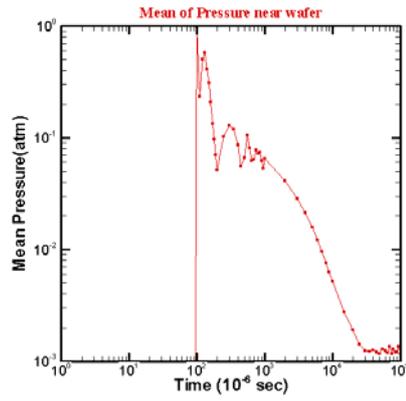


(b)

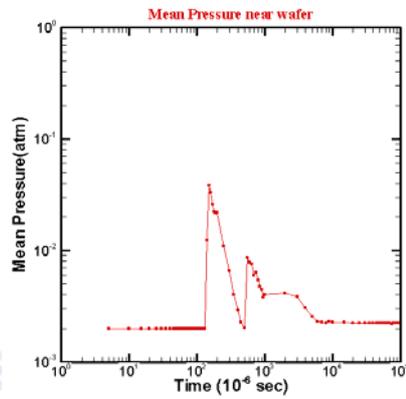


(c)

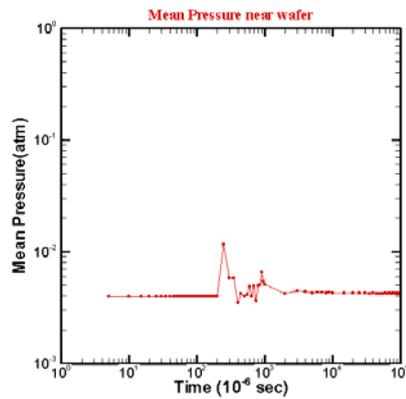
圖 4-25 PPCVD沿襯底所得流場剖面圖物理性質平均值， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $P_r=100pa$ (a) $T_w=300K$ ；(b) $T_w=500K$ ；(c) $T_w=800K$ ；



(a)



(b)



(c)

圖 4-26 PPCVD沿襯底所得流場剖面圖物理性質平均值， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300K$ ， $T_r=300K$ ， $T_w=800K$ (a) $P_r=100pa$ ；(b) $P_r=200pa$ ；(c) $P_r=400pa$ ；

4.2.5. 流場傳播速度分析

除了在前面章節所提到，利用實驗研究所產生的結果，作為本論文研究的佐證，說明流場現象相符，合乎物理現象。本論文另加入理論分析的方式進行討論與研究。

在可壓縮流的參考文獻中，Rankine 以連續方程、動量方程及能殘量方程式描述震波運動關係式，而 Hugoniot 將此關係式推導出描述震波傳播速度 W 的一方程式如下所述。

$$W = a_1 \sqrt{\frac{\gamma+1}{2\gamma} \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) + 1} \quad (4-1)$$

上述方程式稱為 Hugoniot equation。其中 P_2 、 P_1 表示高壓及低壓壓力； γ 為比熱值定義為 C_p/C_v ，其中 C_p 表示定壓比熱； a_1 表示低壓區的聲速，定義為 $a_1 = (\gamma RT_1)^{0.5}$ ；各參數的示意圖如圖 4-27 所示，由方程式 4-1 計算所得到的結果與本研究模擬結果如表 4-1 所示。

在表 4-1 中選擇用 70~80 μs 進行分析的原因是在這一段時間中，壓力分布、密度分布及馬赫數分布的結果顯示，與可壓縮流參考資料中所假定的條件相似。可參考圖 4-20(a)~(c) 的結果，擷取此時流場壓力比值 (Pressure Ratio)，進行理論計算，所得結果如表 4-1 所示。

由結果顯示在 Pressure Ratio 較大的模擬條件下，理論值與模擬結果差異較大，在 Pressure Ratio 較小的條件下，模擬結果則與理論計算結果相近。這是由於方程式 4-1 的假設條件是在連續流體的情況下，而 Pressure Ratio 愈大流體愈接近非連續流，即與連續流性質差異增加；而在 Pressure Ratio 較小的模擬結果，震波傳播速度與理論分析差異約在 5% 以內；結果顯示與理論值十分接近，因此可以推論本研究結果是符合理論推導的結果，亦即符合物理現象。

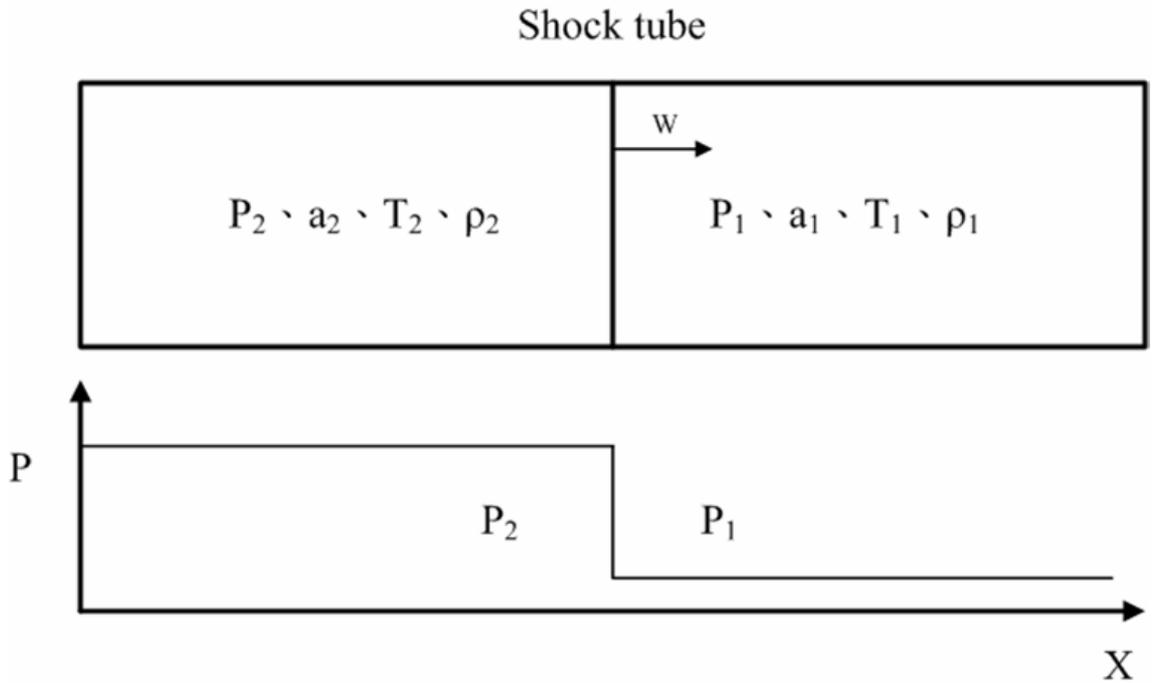


圖 4-27 shock tube 中各參數定義示意圖

	Wave speed(m/s)			Pressure Ratio
	Simulation Result	Hugoniot Eq.	Timing issue	P2/P1
100pa	2400	1965.3	70~80 μ s	4.4
200pa	1584	1602.1	70~80 μ s	2.84
400pa	1300	1361.0	70~80 μ s	1.98

表 4-1 震波速度理論結果與模擬結果比較表

4.3 均勻度分析

在 Susan P. Krumdieck 的研究報告中指出，PPCVD 製程所製造的薄膜品質，經使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，及 X-射線散射質譜分析(XRD)結果顯示有相當高的均勻度，本研究模擬的過程尚未加入化學反應，因此採用流場內各物理性質的分布來研究 PPCVD 製程所達到的高均勻度結果。

在 Cave 的研究中，以粒子流的觀點研究，採用粒子撞擊壁面的次數及平均值，求得均勻度。本研究參考其做法，以流場中物理性質的分布與平均的差值來表示其均勻度。方程式如下所示：

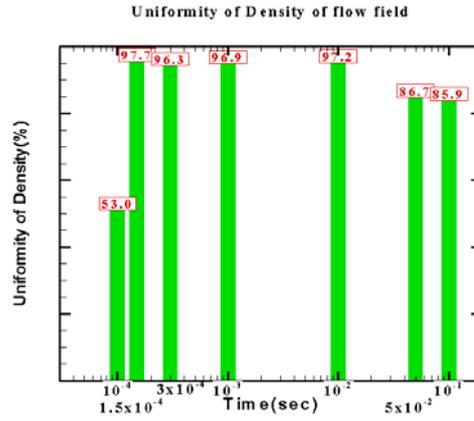
$$U = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^M |N_i - \bar{N}|}{\bar{N}}\right) \times 100\% \quad (N \text{ 表示壓力、密度、溫度等物理性質}) \quad (4-2)$$

分析接近基座的流場物理性質，利用方程式(4-2)進行簡單計算後，當時間進行到 150 微秒以後每 50 微秒由結果取樣一次，在基座 800K 的條件下均勻度，均在 95% 以上一直保持到第 1 毫秒之間，但隨後便下降直到上一章節中所提及第 30 毫秒時流場物理性質接近穩定狀態下，均勻度約在 83% 之上，直到模擬時間結束時，流場的均勻度均達到 85% 以上。

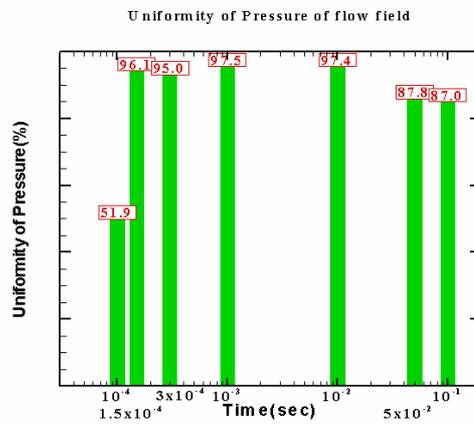
圖 4-28 是在測試條件為 $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K，基座襯底前取流場物理性質剖面資料，再以壓力、密度及溫度的計算該物理性質均勻度，以時間為橫軸比較均勻度的變化。

而圖 4-29 則是在測試條件為 $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=300$ K，的情況下以壓力、密度及溫度的計算該物理性質均勻度，以時間為橫軸比較均勻度的變化。

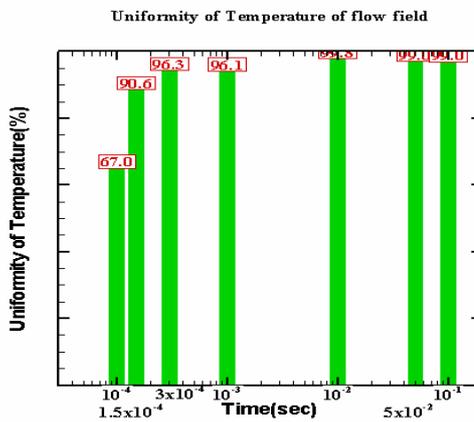
由圖 4-28 及 4-29 結果顯示，PPCVD 在襯底溫度較高時有較好的物理性質均勻度，但這樣的結果僅可說明 PPCVD 製程有能力提供均勻的反應氣體環境，要進行沈積的化學作用，主要控制因素是在表面化學反應上，亦即受到溫度均勻度的影響較大。



(a)

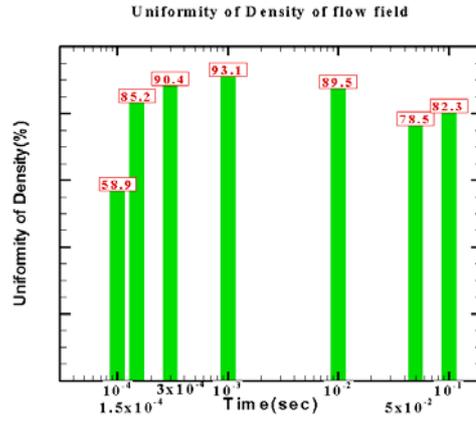


(b)

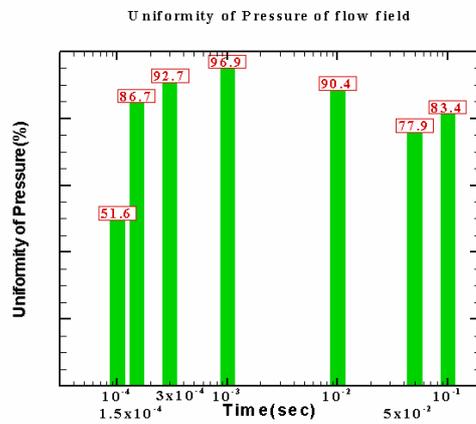


(c)

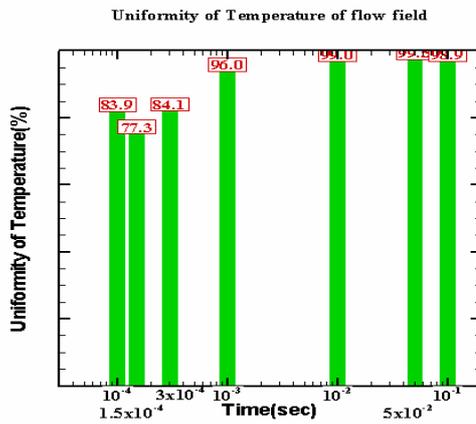
圖 4-28 PPCVD基座襯底前均勻度變化圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=800$ K，(a)密度均勻度；(b)壓力均勻度；(c)溫度均勻度；



(a)



(b)



(c)

圖 4-29 PPCVD 基座襯底前均勻度變化圖， $P_s=10^5$ pa， $T_s=300$ K， $T_r=300$ K， $P_r=100$ pa， $T_w=300$ K，(a) 密度均勻度；(b) 壓力均勻度；(c) 溫度均勻度；

第五章 結論

由上述的模擬結果與討論，針對 PPCVD 製程設備反應器流場的傳輸現象，可以歸納出下列幾個要點。

首先是流場內所產生的擴散波與震波現象，由一開始將反應氣體噴入 PPCVD 反應器後，在幾微秒至幾十微秒的短暫時間內即形成，並且由噴嘴向下游傳播，在震波接觸到壁面後流體的物理性質再一次發生明顯的變化。

經由本研究對 PPCVD 模擬結果中反應物注入時間(Injection time)流場的壓力分布、密度分布及馬赫數分布等進行分析比較後，認為在反應器溫度、供給氣體溫度為常溫的條件下，流體在初次接觸到基座襯底前，流場傳播的速度只受到上游壓力與下游壓力的差異影響。也就是只受到反應器內部與供給氣體的壓力比影響。

但是當流體接觸過基座襯底後，持續加熱的基座襯底將能量交換給流體因此流體的傳播速度開始產生差異，由結果顯示在本研究所設定的條件中，基底不加熱與持續加熱的流場傳播現象在流體接觸襯底後在流場的物理性質分布即有明顯的差異。此外本研究所採用的兩種持續加熱溫度之間的差異則到模擬時間的後段才有顯著的不同。

第二點，本論文模擬研究的結果顯示，在特定的操作條件下，PPCVD 反應器內流場的物理性質約在 30 毫秒以後到達穩定。相較於參考文獻中噴嘴釋放反應氣體的時間為 100 毫秒，假設 PPCVD 有相同的轉換效率及薄膜品質。則研究結果可以說明減少釋放反應氣體的時間，以達成降低成本的目標。

上述的結果也可用作進行 PPCVD 製程實驗時閥門開啟時間的參考依據。

最後本研究原本是以參考文獻中記載 PPCVD 製程可以達到高轉換效率及高均勻度的薄膜為研究目標。於本研究中採用襯底前的壓力、密度以及溫度分布均勻度來表示 PPCVD 的可提供產生高品質的薄膜沈積的環境。

經由研究後發現，在 PPCVD 製程中進行沈積的時間是 Injection time 結束之後，抽氣時間(Pump down time)。雖然如此，經由本研究所得到的結果還是可以提供說明 PPCVD 提供均勻環境，進行 CVD 過程

的能力，且經由本研究所得到的最終結果，將可提供未來研究相關議題者的初始條件，也可供實驗研究者設定閥門開啟時間長度的參考。

未來若有進行相同或類似的研究者，可以利用本研究的結果，進行 PPCVD 製程中 Pump down time 的流場研究。此外，本研究未加入化學反應於模擬當中，若有研究相關議題，可朝此方向進行。



参考文献

1. Susan P. Krumdieck and Rishi Raj, "Experimental Characterization and Modeling of Pulsed MOCVD with Ultrasonic Atomization of Liquid Precursor", *Chemical Vapor Deposition*, No.2, July, 2001, pp. 85-90.
2. Susan P. Krumdieck, Orfeo Sbaizero, Angela Bullert, and Rishi Raj "YSZ layers by pulsed-MOCVD on solid oxide fuel cell electrodes" *Surface and Coatings Technology*, No.167, 2003, pp. 226–233.
3. S. Krumdieck, "Kinetic Model of Low Pressure Film Deposition From Single Precursor Vapor In A Well-Mixed, Call-Wall Reactor," University of Colorado at Bolder, 2000.
4. Susan P. Krumdieck, Rishi Raj, "Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD", *Surface Coatings Technology*, No.141, 2001, pp.7–14.
5. S. Krumdieck and Rishi Raj, "Conversion Efficiency of Alkoxide Precursor to Oxide Films Grown by an Ultrasonic-Assisted, Pulsed Liquid Injection Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Pulsed-CVD) Process," *Journal of American Ceramic Society* 82, 1999.
6. Harvey L. Berger, "Ultrasonic Liquid Atomization, Theory and Application," Partridge Hill Publishers, Sono-Tek, 1998.
7. G.J. Pap, I. Bertoti et al., "The Chemical structure of carbon nitride films fabricated by pulsed plasma-assisted chemical vapor deposition," *Surface & Coatings Tech.*, 180-181, pp.271-274, 2004.
8. Jameson, A., Schmidt, W. and Turkel, E., "Numerical Solutions to the Euler Equations by Finite Volume Methods Using Runge_Kutta Time Stepping," *AIAA Paper*, pp. 81-1259, 1981.
9. Beam, R.M. and Warming, R.F., "An implicit Scheme for the compressible Navier-Stokes Equations," *AIAA J.*, Vol. 16, pp. 393-402, 1978.
10. Soh, J. and Goodrich, J., "Unsteady Solution of Incompressible Navier-Stokes Equations," *J. Comput. Phys.*, Vol. 79, pp. 113-134, 1988.
11. Shang, H.M., Shih, M.H., Chen, Y.S., and Liaw, P., "Flow Calculation

- on Unstructured Grids with a Pressure-Based Method”, Proceedings of 6th International Symposium on Computational Fluid Dynamics, Sep. 4-8, 1995, Lake Tahoe, NV.
12. Shang, H.M., and Chen, Y.S., “Development of Parallel Computing Algorithm for A Pressure-Based Flow Solver,” Proceedings of FEDSM’98 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM98-4927, Washington, DC, June 21 - 25, 1998
 13. Y Kusumoto, T. Hayashi, and S. Komiya, “Numerical Analysis of the transport Phenomena in MOCVD Process,” Jap. J. Appl.
 14. K. K. Schuegraf, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Ch.4, Noyes Publications, 1988.
 15. D. W. Hess, J. Vacuum Science and Technology A, Vol. 2 No.2, p.244, 1984.
 16. R. C. Rossi, Handbook of Thin Film, 1989.
 17. T. E. Clark, et al., J. Vacuum Science Technology B, Vol. 9, No. 3, p.1478, 1991.
 18. Allendorf M. D. et al., “Understanding gas-phase reactions in the thermal CVD of hard coatings using computational methods,” Surface & Coating Tech., 1989.
 19. Smith D. L. “Thin Film Deposition,” New York: McGraw-Hill Inc., 1995.
 20. Heru Setyawan, Manabu Shimada, Kenji Ohtsuka, Kikuo Okuyama, “Visualization and numerical simulation of fine particle transport in a low-pressure parallel plate chemical vapor deposition reactor,” Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp.497-506, 2002.
 21. Hitoshi Habuka “Hot-wall and cold-wall environments for silicon epitaxial film growth,” J. C. Growth 223, pp.145-155, 2001
 22. “真空技術與應用”, 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心, Ch13, 2001.
 23. 張勁燕, “半導體製程設備”, 五南圖書出版公司, pp.109-159, 2002.
 24. 莊達人, “VLSI製造技術”, 五版修訂, 高立圖書有限公司, pp.215-286, 2001.