

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. В. Богомазова

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОТРАСЛИ

**Конспект лекций
по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология
квантовой и твердотельной электроники»**

Минск 2018

УДК 620.197+620.22(075.8)
ББК 30.3я73
Б74

Рассмотрен и рекомендован редакционно-издательским советом
Белорусского государственного технологического университета.

Р е ц е н з е н т ы :
кандидат технических наук,
доцент кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР
Д. А. Котов;
кандидат химических наук, доцент кафедры химии БНТУ
В. А. Горбунова

Богомазова, Н. В.

Б74 Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов в отрасли : конспект лекций по одноименной дисциплине для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники» / Н. В. Богомазова. – Минск : БГТУ, 2017. – 83 с.

В данном конспекте лекций изложены сравнительная характеристика, алгоритмы, а также методы моделирования объектов с использованием детерминированных и статистических математических моделей на примере технологических процессов производства материалов и изделий электронной техники. Рассмотрены алгоритм и методы оптимизации технологических объектов при моделировании, а также некоторые особенности моделирования химико-технологических систем, включающих ряд химико-технологических процессов.

УДК 620.197+620.22(075.8)
ББК 30.3я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2018
© Богомазова Н. В., 2018



ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (лекции 1–2)	5
1.1. Общие сведения о моделях и математическом моделировании (лекция 1)	5
1.2. Химико-технологический процесс как объект моделирования (лекция 2)	12
2. ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (лекции 3–4)	17
2.1. Общая характеристика оптимизационных задач для химико-технологических процессов (лекция 3)	17
2.2. Методы решения оптимизационных задач (лекция 4).....	25
3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ (лекции 5–8).....	30
3.1. Случайные величины. Алгоритм моделирования (лекция 5).....	30
3.2. Планирование эксперимента (лекция 6).....	33
3.3. Построение и использование статистических моделей (лекции 7–8).....	37
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ (лекции 9–16).....	44
4.1. Общая характеристика детерминированных моделей. Алгоритм моделирования (лекция 9)	44
4.2. Моделирование гидродинамической структуры технологических потоков (лекции 10–11).....	50
4.3. Моделирование теплообменных процессов (лекции 12–13)	57
4.4. Моделирование массообменных процессов (лекция 14).....	64
4.5. Моделирование химических превращений (лекции 15–16).....	71
5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ (лекция 17)	80



ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов в отрасли» входит в цикл общепрофессиональных и специальных дисциплин учебного плана по соответствующей специализации. Она является комбинированной учебной дисциплиной, предполагающей изучение методов моделирования и оптимизации базовых химико-технологических процессов (ХТП), а также специфических процессов производства материалов и изделий электронной техники, что требует наличия как физико-математических, так и химико-технологических знаний. В соответствии с действующим учебным планом в рамках изучения данной дисциплины предусмотрен небольшой объем лекционных занятий в размере 34 часов. Теоретический материал лекционных занятий максимально приближен к практическому материалу выполняемых расчетных исследований в рамках лабораторного практикума.

Содержание дисциплины включает пять разделов:

1. Основные понятия моделирования химико-технологических процессов.
2. Оптимизация химико-технологических процессов.
3. Моделирование химико-технологических процессов с использованием статистических моделей.
4. Моделирование химико-технологических процессов с использованием физико-химических моделей.
5. Моделирование химико-технологических систем (ХТС).

Нетрадиционным подходом к изложению материала является рассмотрение сведений по оптимизации объектов моделирования на начальном этапе изучения дисциплины. Это призвано обратить внимание студентов на универсальность заключительного этапа расчетных исследований независимо от вида используемых моделей. Ключевым разделом дисциплины является материал, посвященный детерминированным или физико-химическим моделям технологических процессов на примере производств материалов и изделий твердотельной электроники. Специфика моделирования химико-технологических систем в сравнении с химико-технологическими процессами кратко отражена в заключительном разделе конспекта.

При работе с конспектом следует обращать особое внимание на термины, выделенные *курсивом*.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(лекции 1–2)

1.1. Общие сведения о моделях и математическом моделировании (лекция 1)

В самом общем смысле *моделирование* представляет собой процесс *исследования* реального (оригинального) объекта с помощью его модели. Процедура моделирования должна удовлетворять, по крайней мере, двум требованиям: экономичность и традуктивность. Экономичность предполагает, что исследование модели связано с меньшими затратами (денег, времени, физико-химических ресурсов и т. д.), чем исследование реального объекта. Традуктивность (от лат. *traductio* – перенесение, перевод) предполагает возможность количественного перенесения результатов моделирования на реальный объект. Традуктивность моделирования тесно связана с условием подобия между моделью и оригиналом. С учетом теории подобия можно сформулировать *правило традукции*: безразмерные комплексы (критерии подобия) в сходственных точках подобных объектов (то есть модели и оригинала) равны. На практике несложно решить проблему экономичности моделирования и гораздо сложнее обеспечить выполнение требования традуктивности, особенно при моделировании технологических процессов, когда результаты, полученные на модели, количественно, а иногда даже качественно, не воспроизводятся в реальном аппарате.

Из определения процедуры моделирования следует, что ее реализация предполагает наличие:

- объекта исследования;
- модели этого объекта;
- методов и инструментов исследования данного объекта с помощью используемой модели.

В общем случае круг *объектов* моделирования практически неисчерпаем, поскольку объектом исследования могут выступать физические

тела, биологические существа, различные процессы (например, физико-химические, социальные, экономические) и многое другое. В рамках данной учебной дисциплины объектом моделирования является один или множество *технологических процессов*.

Разобравшись с объектами моделирования, можно перейти к определению понятия «модель». В общем случае под *моделью* понимают мысленно представляемую или материально реализованную *систему*, которая отображает и (или) воспроизводит реальный объект исследования (и, соответственно, позволяет получать о нем новые сведения). Здесь уместно напомнить, что под *системой* обычно понимают совокупность элементов, закономерно связанных друг с другом в единое целое, обладающее определенными свойствами. Более коротко можно определить *систему* как совокупность взаимосвязанных элементов.

В зависимости от способа воспроизведения объекта исследования модели можно разделить на материальные и идеальные (рис. 1.1). К *материальным* моделям относятся геометрически подобные (например, макет дома как модель здания); физически подобные (например, образец сплава как модель материала); аналоговые (например, химический стакан с раствором как модель химической ванны травления). *Идеальные* модели включают графические (например, чертеж камеры как модель элемента установки) и математические или аналитические модели (например, система математических уравнений как модель соответствующих физико-химических процессов, протекающих в аппарате).

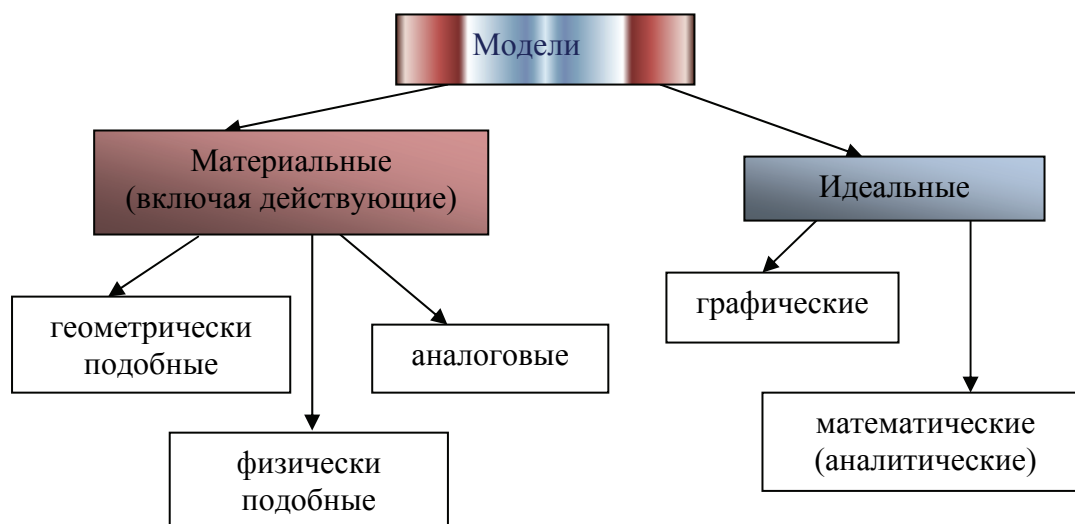


Рис. 1.1. Схема классификации моделей

Мы хорошо знакомы с материальными моделями, которые начинаются в нашей жизни с детских игрушек. При изучении технологических процессов к материальным моделям можно отнести лабораторное оборудование, с помощью которого воспроизводятся и исследуются заданные процессы. Ключевым достоинством физических или материальных моделей является их достоверность (табл. 1.1). Для расчетных исследований, в том числе технологических процессов, используются идеальные математические модели. Развитие цифровых технологий практически позволяет преодолеть основные недостатки математического моделирования при условии наличия у исследователя необходимых знаний и навыков. Вместе с тем решение задачи переноса результатов экспериментов с модели на объект моделирования, например в конкретный ХТП, остается зачастую затруднительным.

Таблица 1.1

Сравнительная характеристика материальных и математических моделей

Материальные модели	Математические модели
Достоинства	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Достоверность ✓ Воспроизводимость ✓ Наглядность 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Универсальность ✓ Производительность ✓ Экономичность
Недостатки	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Повышенные затраты ✓ Узкий диапазон варьирования входных переменных и параметров 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Пониженная точность ✓ Отсутствие визуализации

В рамках данной учебной дисциплины рассматриваются процессы только математического моделирования, которое с развитием информационных технологий стало неотъемлемой и весьма значимой частью научно-технического развития общества, в том числе промышленного производства. Это связано с тем, что компьютерные расчеты в сравнении с экспериментальными исследованиями доступны, скоротечны, дешевы, однако сопряжены с упрощениями объекта исследований.

Среди *целей* математического моделирования можно выделить:

- 1) получение *новых данных* о существующем объекте (*анализ*);
- 2) определение *новых условий* функционирования объекта, обеспечивающих достижение заданного результата (*оптимизация*);
- 3) создание (*синтез*) *нового объекта*.

Обозначенные цели моделирования заданных объектов достигаются в результате последовательного решения следующих основных задач: *создание* модели, *расчет* по модели, *оптимизация* объекта.

Создание математической модели заключается в определении вида математических уравнений, которые отражают зависимость значений данной функции (то есть зависимой переменной) от одной или нескольких независимых переменных (аргументов) и описывают данный объект моделирования. То есть объект моделирования как система характеризуется вектором *входных* переменных \bar{X} и вектором *выходных* переменных \bar{y} .

Различают два основных вида математических моделей: *физико-химические* (или теоретические, или детерминированные) и *статистические* (или эмпирические, или вероятностные) (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Сравнительная характеристика основных видов математических моделей

Теоретические (или физико-химические, или детерминированные)	Эмпирические (или статистические, или вероятностные)
1. Принцип исследования	
Декомпозиция (блочно-структурный принцип)	Кибернетический (принцип черного ящика)
2. Подход к описанию объекта	
Детерминированный	Вероятностный
3. Математический аппарат	
Уравнения физико-химических законов и явлений	Теория вероятности и законы математической статистики
4. Использование экспериментальных данных	
Для проверки адекватности модели	Для определения вида уравнений модели и проверки ее адекватности
5. Тип решаемой задачи моделирования	
Прямая задача $\bar{X} \rightarrow \bar{y}$	Обратная задача $\bar{y} \rightarrow \bar{X}$
6. Возможности использования моделей	
Интерполяция и экстраполяция	Только интерполяция
7. Пример уравнения модели	
Уравнение Аррениуса: $k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{акт}}}{RT}\right),$ где k – константа скорости химической реакции, мин^{-1} (для реакции 1-го порядка); k_0 – предэкспоненциальный множитель, мин^{-1} ; ΔE – энергия активации данной реакции, Дж; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура химической системы, К	Уравнение регрессии 1-го порядка: $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3,$ где y – выходная переменная для объекта, b_i – коэффициенты полиномиального уравнения (параметры модели), x_i – входные переменные для объекта (факторы) в соответствующих единицах измерения

В *физико-химических* моделях используются уравнения, подчас весьма сложные, которые описывают определенные (детерминированные) физико-химические явления и законы, соответствующие объекту моделирования. При этом исследуемая система в соответствии с принципом декомпозиции разделяется на более простые подсистемы. Такие модели решают прямую задачу моделирования, то есть позволяют с помощью известных уравнений вычислять значения функций y для заданных значений независимых переменных x . Кроме того, физико-химические модели позволяют исследователю применять рабочие математические зависимости как внутри поля экспериментальных данных (*интерполяция*), так и за его пределами (*экстраполяция*).

Статистические модели используют уравнения, полученные в результате статистической обработки эмпирических данных на основе теории вероятности с использованием кибернетического принципа «черного ящика», в соответствии с которым исследуется внешнее поведение системы без учета ее внутренней структуры. При этом решается обратная задача моделирования, когда по известным дискретным значениям выходных и входных переменных y и x определяют вид функциональной зависимости $y = f(x)$ и используют ее для дальнейших расчетов. Данные модели допускают только интерполяцию данных с использованием полученных уравнений.

При выборе уравнений модели важно учитывать особенности поведения исследуемой системы в пространстве и во времени. В отношении *пространства* выделяют 2 вида объектов:

– с *сосредоточенными* параметрами (неизменные в пространстве);

– с *распределенными* параметрами (изменяющиеся в пространстве и, соответственно, требующие задания *граничных* условий при $x = 0$).

В отношении *времени* выделяют также 2 вида объектов:

– *стационарные* системы (не изменяющиеся во времени);

– *нестационарные* системы (изменяющиеся во времени и, соответственно, требующие задания *начальных* условий при $t = 0$).

В рамках моделирования технологических процессов наиболее часто используются *3 вида математических уравнений*:

1) конечные алгебраические уравнения (обычно описывают *стационарные* системы с *сосредоточенными* параметрами), в том числе линейные, логарифмические, тригонометрические и другие, например

уравнение для расчета профиля распределения примеси по кристаллу, выращенному методом зонной плавки (1.1):

$$C_T = C_T^0 (1 - (1 - K) \exp\left(-\frac{Kx}{l_3}\right)), \quad (1.1)$$

где C_T – текущая концентрация примеси в кристалле, см^{-3} ; C_T^0 – исходная концентрация примеси в источнике, см^{-3} ; K – эффективный коэффициент распределения примеси; x – координата расплавленной зоны, см ; l_3 – ширина расплавленной зоны, см .

2) обычные дифференциальные уравнения (обычно описывают *нестационарные* системы с сосредоточенными параметрами и требуют задания *начальных* условий при $t = 0$), например дифференциальное кинетическое уравнение химической реакции 2-го порядка по i -тому исходному компоненту (1.2):

$$\frac{dC_i}{dt} = -kC_i^2, \quad (1.2)$$

при $t = 0 \quad C_i = C_0$,

где C_i – концентрация i -того компонента в химической системе, моль/л ; t – время, мин ; k – константа скорости данной реакции, $\text{л/моль}\cdot\text{мин}$;

3) дифференциальные уравнения в частных производных (обычно описывают *нестационарные* или *стационарные* системы с *распределенными* параметрами и требуют задания начальных (при $t = 0$) и граничных (при $x = 0$) условий), например уравнение двухпараметрической диффузионной модели для случая одномерного равномерного движения потока в цилиндрическом аппарате:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C}{\partial R} \right), \quad (1.3)$$

при $t = 0 \quad C_i = C_{\text{нач}}$, при $x = 0 \quad C_i = C_{\text{гран}}$,

где C – концентрация компонента в аппарате, моль/л ; t – время, с ; u – скорость равномерного движения потока, м/с ; x – координата по длине аппарата, м ; R – координата по сечению аппарата, м ; D_L и D_R – коэффициенты продольного и поперечного перемешивания соответственно, $\text{м}^2\cdot\text{л/с}\cdot\text{моль}$.

Методики проведения *расчетов* при моделировании зависят от вида используемых моделей, то есть детерминированных или статистических (табл. 1.2). В настоящее время расчеты проводят с использованием

прикладных пакетов компьютерных программ, что практически не требует математических знаний, а требует навыков работы с соответствующим программным продуктом. Среди таких программ можно использовать в самом простом случае табличный процессор Excel. Гораздо больше возможностей предоставляет пользователю популярный математический пакет под названием MathCAD, который студенты обычно используют при выполнении лабораторных работ по моделированию ХТП. Пакет MathCAD объединяет несколько интегрированных компонентов, включая:

1) мощный текстовый редактор, работающий и с текстом, и с формулами;

2) вычислительный процессор, обеспечивающий расчет с использованием встроенных численных методов, например Рунге – Кутты, Булирша – Штёра и др.;

3) символьный процессор, являющийся фактически системой искусственного интеллекта;

4) базу данных математической и инженерной информации в виде интерактивной электронной книги.

При выполнении расчетов с использованием пакета MathCAD, как, впрочем, и других компьютерных пакетов, полезно помнить, что программный продукт содержит справочное приложение, где можно получить консультацию по возникающим проблемам реализации необходимых действий, связанных с расчетами, графическими построениями и другими задачами.

Для расчетов химико-технологических объектов созданы специализированные пакеты моделирующих программ (ПМП), использование которых требует как специальных знаний, так и конкретных навыков. Среди химико-технологических ПМП можно упомянуть пакеты ChemCAD, HYSYS, Process (более поздняя версия Pro II), которые позволяют моделировать статические и динамические процессы с последующей оптимизацией режимов обработки, рассчитывать конструктивные параметры аппаратов и бизнес-планы.

Заключительным этапом моделирования обычно является *оптимизация* ХТП и ХТС, которая не зависит от вида используемых моделей. Результатом моделирования производственных процессов являются оптимизированные режимы реализации ХТП, разработанные ХТП или ХТС, а также системы автоматизированного проектирования (САПР), автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП) или предприятиями (АСУП).

1.2. Химико-технологический процесс как объект моделирования (лекция 2)

Определившись с видом и основными процедурами моделирования, можно уточнить ситуацию с объектами моделирования. Если конкретизировать *объекты моделирования*, захватывающие компетенции химиков-технологов, то в самом сокращенном рассмотрении необходимо выделить два таких объекта:

- 1) химико-технологический процесс;
- 2) химико-технологическая система.

Для эффективного решения задач математического моделирования химико-технологических объектов, предполагающего формализацию объекта исследования, применяется *системный подход*. В рамках системного подхода химико-технологическим объектам моделирования в нашем рассмотрении можно дать следующие определения.

Химико-технологический процесс – *совокупность* взаимосвязанных *физико-химических процессов*, обеспечивающих реализацию заданных химических превращений и протекающих, как правило, в одном технологическом аппарате или реакторе.

Химико-технологическая система – *совокупность ХТП* (или технологических аппаратов), взаимосвязанных технологическими (материальными и (или) энергетическими) *потоками*, функционирующая как единое *целое* с целью выпуска заданной *продукции*.

В соответствии с названием данной учебной дисциплины основным объектом моделирования для нас является ХТП, а точнее различные ХТП, составляющие промышленные и опытные технологии получения материалов и изделий электронной техники. Например, в производстве керамических сердечников на основе магнитомягких ферритов такими отдельными ХТП, образующими общую ХТС получения сердечников на основе магний-цинкового феррита с общей формулой $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ из исходных оксидов, являются следующие основные технологические операции (рис. 1.2):

1) взвешивание аттестованных порошков исходных оксидных компонентов (ZnO , MgO , Fe_2O_3) на весах с учетом загрузки в вибромельницу 200 кг шихты состава, например, $Fe_2O_3:ZnO:MgO$ 74,5:18,9:6,6 мас. % в течение 10–20 мин;

2) приготовление шихты при измельчении и усреднении смеси порошков в вибромельнице со стальными шарами диаметром 10 мм при соотношении масс загрузки и шаров 1:2 в течение 5 ч;

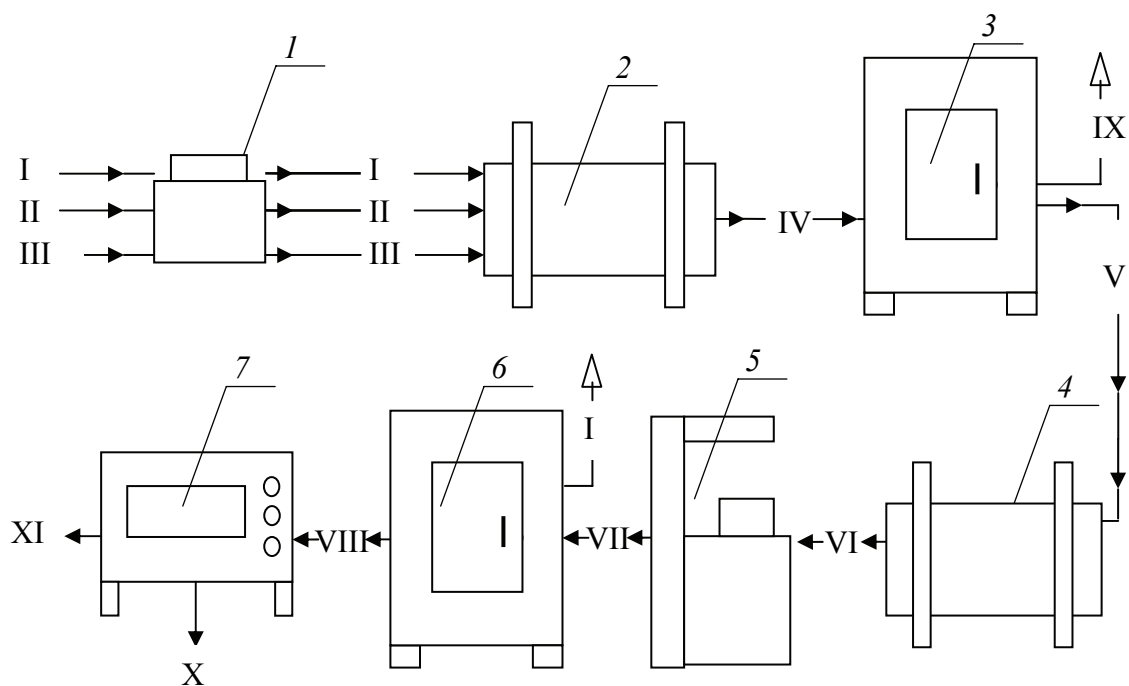
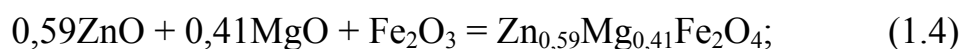


Рис. 1.2. Упрощенная технологическая схема производства керамических сердечников на основе магнитомягких ферритов:

аппараты: 1 – весы; 2, 4 – мельница; 3, 6 – печь; 5 – пресс;
7 – измерительная установка;

потоки: I, II, III – порошки оксидов цинка, магния, железа; IV – оксидная шихта;
V – ферритовый спек; VI – ферритовая шихта; VII – заготовки сердечников;
VIII – керамические заготовки; IX – отходящие газы;
X – отбракованные изделия; XI – годные сердечники

3) синтетический отжиг оксидной шихты (ферритизация) в воздушной среде при максимальной температуре 1100 °С в течение 2 ч, сопровождающийся твердофазным синтезом ферритовой фазы в соответствии с уравнением



4) измельчение ферритового спека в вибромельнице в течение 4 ч до удельной поверхности частиц порошка 0,32–0,51 м²/г;

5) прессование приготовленной пресс-массы на заготовки сердечников диаметром 11 мм и длиной 110 мм прессом при давлении прессования 10 МПа в течение 30–90 с;

6) отжиг (спекание) разрезанных и высушенных заготовок сердечников в воздушной среде при максимальной температуре 1200 °С в течение 2 ч при общей продолжительности выдержки в печи 94 ч;

7) выходной контроль магнитных и геометрических параметров керамических сердечников с помощью измерительного оборудования в течение 5–20 мин.

Процедура математического моделирования отдельных ХТП в многом сводится к определению вида физико-химического или химико-технологического оператора Ω , который отображает математическую зависимость входных переменных \bar{X} от выходных переменных \bar{y} .

$$\bar{y} = \Omega\bar{X}. \quad (1.5)$$

Другими словами, основу математической модели ХТП составляют уравнения, которые отражают зависимость выбранных для данного процесса *входных* и *выходных* переменных с учетом параметров объекта моделирования, которые математически представляют собой конечные *коэффициенты* уравнений модели. В общем случае *входные* (независимые) переменные влияют и *определяют* состояние процесса, а *выходные* переменные *характеризуют* состояние процесса и *зависят* от входных переменных.

Основными характеристиками любого технологического процесса являются его технологические параметры, отражающие условия проведения, и показатели, отражающие результат проведения данного процесса. В качестве *технологических параметров* ХТП выступают:

- состав активных сред;
- температура и давление в аппарате;
- продолжительность процесса;
- скорость передвижения отдельных элементов ХТП.

Перечень *показателей* ХТП весьма обширен и включает не только технологические, но и экономические, эксплуатационные и социальные показатели. В поле нашего рассмотрения в первую очередь попадают технологические показатели ХТП, которые подробно рассматривались в рамках учебной дисциплины «Общая химическая технология» и к которым относят:

- степень превращения исходных реагентов α (%);
- селективность процесса S (отн. ед.);
- выход заданной продукции V_i (%);
- скорость ν или производительность Π процесса (например, мкм/мин, кг/ч и др.);
- нормы расхода ресурсов, в том числе исходных реагентов, воды, энергии P_i (например, г/шт. или кг/кг и др.);

– показатели качества продукции в соответствующих единицах измерения, отражающие функциональные или эксплуатационные характеристики продукта ХТП (например, длина монокристаллического слитка, удельное электросопротивление полупроводника и его разброс по длине слитка $\rho_{ном} \pm \Delta\rho$ (например, $10 \text{ Ом}\cdot\text{см} \pm 25 \%$), толщина пленки, электрическая прочность диэлектрика, пористость керамического изделия, глубина легированного слоя, плотность дислокаций в кристалле, число светящихся точек на поверхности, смещение размеров литографического топологического рисунка и многое другое).

При моделировании ХТП чаще технологические параметры выступают в роли входных переменных, а показатели – в качестве выходных переменных. Выбор выходной переменной обычно вытекает из конкретной задачи моделирования. Например, если необходимо повысить производительность установки выращивания монокристаллических слитков, то логичной выходной переменной является скорость роста кристалла. При выборе входных переменных необходим экспертный анализ соответствующего ХТП, позволяющий определить параметры, которые наиболее эффективно влияют на заданную выходную переменную. При этом следует учитывать, что по природе входные переменные разделяют на технологические, конструктивные и экономические. С точки зрения управления входные переменные разделяют:

- на *неконтролируемые*;
- контролируемые, среди которых регулируемые (*управляющие*) и нерегулируемые (*возмущающие*).

Неконтролируемые параметры изучать затруднительно, возмущающие параметры необходимо учитывать, а управляющие – можно полноценно изучать и оптимизировать. Например, в технологии ферритовых магнитных изделий (см. рис. 1.2) в ряде случаев присутствует операция естественной сушки заготовок перед спеканием. При моделировании такого технологического процесса выходной переменной может быть влажность заготовок. Неконтролируемой входной переменной в случае, например, слабовентилируемого производственного помещения является влажность воздуха, возмущающей переменной может быть диаметр цилиндрической заготовки, а управляющей – продолжительность сушки.

Кроме входных и выходных переменных при создании модели конкретного ХТП необходимо определиться с фиксированными коэффициентами (параметрами) в используемых математических уравнениях. Эти коэффициенты остаются постоянными в данном расчете, и количественно характеризуют конструктивные или физико-химические

особенности объекта моделирования. Например, при моделировании процесса выращивания слитка монокристаллического полупроводника методом Чохральского в части распределения примеси по длине слитка основным уравнением физико-химической модели можно считать уравнение (1.6):

$$C_T = KC_{ж}^0 (1 - g)^{K-1}, \quad (1.6)$$

где C_T – текущая концентрация примеси в кристалле, см^{-3} ; K – эффективный коэффициент распределения примеси; $C_{ж}^0$ – исходная концентрация примеси в расплаве, см^{-3} ; g – доля закристаллизовавшегося расплава, равная

$$g = 1 - \frac{V_{ж}}{V_{ж}^0}, \quad (1.7)$$

где $V_{ж}$ – текущий объем расплава, см^3 ; $V_{ж}^0$ – исходный объем расплава, см^3 .

При расчетах по уравнению (1.6) выходной переменной является концентрация примеси в кристалле C_T , входной переменной является доля закристаллизовавшегося расплава g , которая изменяется в ходе процесса от 0 (в момент времени $t = 0$) до некоторого значения $g < 1$, определяемого количественным избытком массы расплава в сравнении с массой кристалла. Параметрами модели в этом случае выступают две величины:

1) эффективный коэффициент распределения примеси между кристаллом и расплавом K , который зависит от химической природы кристалла и примеси;

2) исходная концентрация примеси в расплаве $C_{ж}^0$, которую выбирают с учетом эффективного коэффициента распределения K и заданного значения удельного электросопротивления получаемого полупроводника.

Результатом расчетов являются профили распределения примеси по длине кристалла (рис. 1.3), которые позволяют определить длину так называемого «годного» кристалла l_T , удовлетворяющего требованиям по концентрации примеси $C_H \pm \Delta C$.

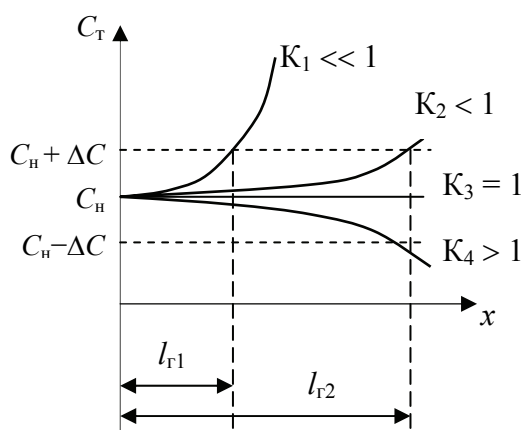


Рис. 1.3. Профили распределения примеси по длине кристалла при различных значениях эффективного коэффициента распределения

2. ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (лекции 3–4)

2.1. Общая характеристика оптимизационных задач для химико-технологических процессов (лекция 3)

В данном конспекте заключительный этап моделирования в виде оптимизации объектов нетрадиционно рассматривается вначале. Такой подход связан с тем, что процедура оптимизации является универсальным блоком моделирования и практически не зависит от специфики предваряющих ее расчетов по созданным моделям, которые могут быть физико-химическими или статистическими.

В самом общем смысле можно сказать, что оптимизация – это процедура нахождения оптимальных условий, то есть условий, обеспечивающих оптимальный результат функционирования данного объекта. С математической точки зрения *оптимизация* представляет собой поиск *экстремума* соответствующей функции, то есть поиск значений независимых входных переменных, при которых выходная переменная принимает наименьшее (*минимум*) или наибольшее (*максимум*) значение. В точках экстремумов изменяется характер функциональной зависимости, например, в максимуме характер функции изменяется с возрастающего на убывающий (рис. 2.1). Такие точки в математике для

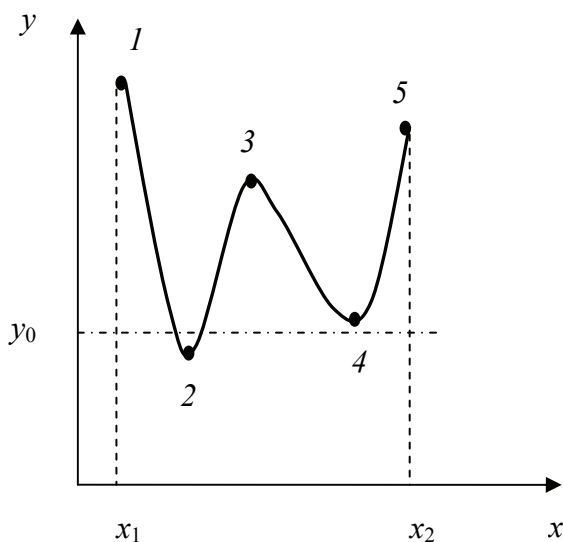


Рис. 2.1. Локальные и глобальные экстремумы функции

немонотонной (экстремальной) зависимости зачастую определяют, приравнивая производную соответствующей функции к 0. Однако при поиске экстремумов в заданном поле значений входных переменных следует различать *глобальные* (абсолютные) и *локальные* (относительные) экстремумы. Например, на кривой рис. 2.1 в пределах поля аргумента от x_1 до x_2 можно выделить 5 экстремумов:

1 – глобальный максимум;

2 – глобальный минимум;

3 – локальный максимум;

4 – локальный минимум;

5 – локальный максимум. Если в данном случае требуется найти минимум, удовлетворяющий условию $y \geq y_0$, то решением задачи будет точка 4, а не точка 2.

Важно понимать, что математически этап исследования объекта с помощью расчетов, который сейчас часто называют англоязычным термином «симуляция» (от слова *simulation* – моделирование) и этап последующей оптимизации объекта разделены, поскольку они используют различные математические процедуры. И здесь нужно не запутаться в терминах (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Терминологические особенности этапов симуляции и оптимизации

Симуляция	Оптимизация
Независимая переменная x	
Управляющая переменная	Оптимизирующий фактор
Зависимая переменная y	
Выходная переменная	Критерий оптимальности
Зависимость $y = f(x)$	
Уравнение модели	Целевая функция

Для химико-технологических процессов задача оптимизации состоит в нахождении таких значений управляющих входных переменных x_1, x_2, \dots, x_n , которые:

– удовлетворяют заданным математическим моделям, используемым на этапе расчетов, то есть системе уравнений или одному уравнению вида

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n); \quad (2.1)$$

– обеспечивают достижение заданного результата по величине выходной функции, например:

$$y_1 < y_{\text{опт}} < y_2; \quad (2.2)$$

– соответствуют экстремуму целевой функции S , то есть модели, использованной на этапе оптимизации, в заданной области факторного пространства, например от значения A_i до B_i :

$$S = f(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) \quad (2.3)$$

при $A_1 < x_1^* < B_1, \dots, A_n < x_n^* < B_n$.

Независимые и зависимые переменные на этапе расчета и оптимизации могут не совпадать.

Обратите внимание на то, что в рамках данной учебной дисциплины изучаются 3 алгоритма (последовательность действий) расчетных процедур:

1. Алгоритм оптимизации.
2. Алгоритм моделирования с использованием статистических (или эмпирических, или вероятностных) моделей.
3. Алгоритм моделирования с использованием физико-химических (или теоретических, или детерминированных) моделей.

Самый короткий из них *алгоритм оптимизации* включает 3 основных этапа:

- 1) постановка задачи оптимизации (экспертный);
- 2) нахождение оптимальных условий (расчетный);
- 3) реализация оптимальных условий или внедрение оптимизированных процессов (практический).

Необходимыми *условиями постановки задачи* оптимизации являются: наличие цели и объекта оптимизации, наличие ресурсов оптимизации в виде варьируемых независимых переменных, возможность количественной оценки эффекта оптимизации и возможность учета ограничений для данного объекта. Кроме того, реальное значение имеет оптимизация экстремальной функции, то есть выбранный критерий оптимальности должен немонотонно зависеть от соответствующих оптимизирующих факторов.

Этап *постановки задачи* оптимизации на практике охватывает процедуру создания соответствующей математической модели и подразумевает решение четырех задач для определения:

– *критерия оптимальности* (зависимой переменной), то есть параметра (или нескольких параметров), наиболее полно отражающего качество функционирования объекта в заданных условиях;

– *условий ограничения* по критерию оптимальности, то есть количественных условий, выполнение которых необходимо обеспечить независимо от их влияния на величину критерия оптимальности;

– *оптимизирующих факторов* (независимых переменных), то есть управляющих переменных, которые описывают объект и определяют величину критерия оптимальности;

– вида *целевой функции*, то есть вида зависимости критерия оптимальности от оптимизирующих факторов.

Для наиболее эффективного *выбора критерия оптимальности* необходимо в рамках решения данной задачи выбрать единственную характеристику, которая наиболее сильно влияет на практический результат процесса и количественно отражает этот результат. В качестве критериев оптимальности для ХТП, связанных с производством электронных устройств, могут выступать технические выходные параметры приборов, технологические или экономические показатели процессов. Например, при оптимизации процессов производства полупроводниковых интегральных схем в качестве технических критериев оптимальности могут выступать токи утечки в микросхеме, напряжение пробоя подзатворного диэлектрика, пороговое напряжение структуры металл-оксид-полупроводник (МОП-структуры), крутизна переходной вольт-амперной характеристики (ВАХ) и другие параметры. Примерами технологических критериев оптимизации, которые, как правило, связаны и с экономическими показателями, являются процент брака или выход годных изделий, нормы расхода исходных компонентов, температура обработки подложек в процессах нанесения пленок или травления и другие характеристики.

Задачи оптимизации классифицируются по ряду факторов (табл. 2.2), что систематизирует выбор подходов и методов оптимизации.

Таблица 2.2

Классификация задач оптимизации

1. По объекту оптимизации	
Статическая (оптимизация процесса в установившемся режиме)	Динамическая (оптимизация управления процессом в неустойчивом режиме)
2. По параметрам оптимизации	
Структурная (оптимизация структуры процесса)	Параметрическая (оптимизация параметров процесса)
3. По условиям оптимизации	
Условная (с ограничениями)	Безусловная
4. По числу оптимизирующих факторов	
Одномерная	Многомерная
5. По числу критериев оптимальности	
Однокритериальная	Многокритериальная

Технологам действующих производств чаще приходится сталкиваться с динамической, параметрической, условной, многомерной и однокритериальной оптимизацией.

Причинами возникновения *ограничений* при оптимизации ХТП являются сложность достоверного количественного учета всех факторов, влияющих на критерий оптимальности, необходимость оптимизации объекта в поле реальных значений оптимизирующих факторов. Ограничения при оптимизации подразделяются на группы по следующим критериям:

1) *содержание* ограничений, включая количество и качество сырья и продукта, технологические условия, экономические и экологические требования;

2) *математический вид*, включая ограничения в виде:

– равенств $y = A$;

– односторонних неравенств $y \geq A$;

– двухсторонних неравенств $B \geq y \geq A$.

Выбор природы и количества *оптимизирующих факторов* (управляющих входных переменных) определяется возможностью их варьирования и значительностью влияния на соответствующий критерий оптимальности, который должен известным образом и немонотонно зависеть от этих факторов. В соответствии с обоснованным количеством оптимизирующих факторов различают 2 процедуры:

– оптимальное *проектирование*, когда моделируют несуществующий объект с учетом максимального числа факторов;

– оптимальное *управление*, когда моделируют существующий объект с учетом достаточного числа факторов.

И наконец, на этапе определения *целевой функции* устанавливается количественная зависимость между критериями оптимальности и оптимизирующими факторами. Здесь возможна реализация двух подходов: *аналитического* и *эмпирического*. При аналитическом подходе для описания зависимости между критерием оптимальности и оптимизирующими факторами фактически используются детерминированные модели в виде математических уравнений, отражающих соответствующие физико-химические, организационно-экономические и другие процессы. При эмпирическом подходе используются статистические модели, создаваемые в результате математической обработки набора дискретных данных, полученных для объекта оптимизации. На практике для оптимизации существующих производств чаще используется эмпирический подход, который приносит достоверный, но ограниченный в применении результат.

Расчетный этап *поиска оптимальных условий* может выполняться многими методами и подробнее рассматривается в подразделе 2.2.

Заключительный этап оптимизации в виде *внедрения* найденных оптимальных условий может быть реализован в лабораторном или производственном варианте. Предварительным этапом производственной реализации найденных оптимальных технических условий является анализ их выполнимости с учетом:

- 1) технических возможностей данного технологического процесса, включая характеристики оборудования;
- 2) экономической целесообразности (затраты, прибыль);
- 3) возможности сохранения показателей качества, если они не были приняты в качестве критериев оптимальности;
- 4) экологичности и обеспечения безопасности труда.

В рамках лабораторного практикума по данной учебной дисциплине при выполнении работы № 1 на тему «Оптимизация технологических процессов производства изделий электронной техники с использованием эмпирического подхода» студенты изучают алгоритм оптимизации ХТП на примере проведения одномерной однокритериальной параметрической оптимизации заданного технологического процесса (обычно в соответствии с индивидуальным заданием по общинженерной практике) при наличии условия ограничения. На этапе постановки задачи оптимизации студентам необходимо выбрать критерий оптимальности, который экстремально зависит от какого-либо технологического параметра процесса, что предполагает наличие базовых представлений об этом процессе.

К слову, на практике ввиду сложности протекающих в аппарате физико-химических процессов и многокомпонентности технологических сред наблюдаются именно экстремальные зависимости выходных показателей процесса от его входных технологических параметров. Для ряда базовых технологических процессов производства полупроводниковых приборов (ОАО «Интеграл» г. Минск, ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»), многослойных керамических конденсаторов (ОАО «Витебский завод радиодеталей «Монолит»), ферритовых магнитных изделий (РУП «Феррит», г. Минск), лазерных элементов на основе вольфрамата калия-гадолиния (ОАО «Завод «Оптик», г. Лида) основные технологические параметры и показатели представлены в табл. 2.3.

Параметры оптимизации базовых процессов промышленных производств изделий электронной техники

Наименование процесса	Технологические параметры (оптимизирующие факторы)	Показатели процесса (критерии оптимальности)
1. Эпитаксия	Концентрация компонентов реакционной газовой смеси, расход газовой смеси, температура, давление, продолжительность	Состав пленки, скорость роста пленки, толщина пленки, плотность дислокаций, поверхностное электросопротивление
2. Магнетронное напыление	Состав и размеры мишени, природа подложки, ускоряющее напряжение, мощность разряда, ионный ток, состав газовой среды, температура подложки, скорость движения конвейера, давление, продолжительность	Состав пленки, скорость роста, толщина, размер кристаллитов, плотность, адгезия к поверхности подложки, наличие структурных дефектов
3. Окисление кремния	Концентрация компонентов реакционной газовой смеси, расход газовой смеси, температура, давление, продолжительность	Состав пленки, скорость роста, толщина, плотность, плотность поверхностных состояний, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость
4. Жидкостное травление	Состав травителя, температура, продолжительность, расход барботирующего газа	Скорость травления, геометрические параметры вытравленных областей (для локального травления), селективность травления, полнота удаления (для открытого травления)
5. Плазмохимическое травление	Концентрация компонентов реакционной газовой смеси, расход газовой смеси, мощность разряда, температура подложки, давление, продолжительность	Скорость травления, геометрические параметры вытравленных областей (для локального травления), селективность и анизотропность травления, полнота удаления (для открытого травления)
6. Ионная имплантация	Состав источников, ускоряющее напряжение, ионный ток, доза, давление, продолжительность	Толщина легированного слоя, электросопротивление, концентрация радиационных дефектов, линейные размеры легированной области
7. Выращивание монокристалла из раствора в расплаве	Состав исходных реагентов, начальная и конечная температура, скорость охлаждения раствора, давление, состав газовой среды, скорость вытягивания кристалла	Состав кристалла, скорость роста кристалла, линейные размеры кристалла

Наименование процесса	Технологические параметры (оптимизирующие факторы)	Показатели процесса (критерии оптимальности)
8. Спекание заготовок керамических изделий	Состав шихты, состав газовой среды, температура, продолжительность	Коэффициент усадки, линейные размеры изделия, магнитные параметры, плотность, пористость
9. Литье пленки	Состав шликера, расход шликера, скорость движения ленты, температура подложки, природа подложки	Толщина пленки, пористость, влажность, геометрические размеры

На рис. 2.2 в качестве примера приведен результат оптимизации технологического процесса очистки пластин Si в смеси КАРО. В этом случае при однокритериальной, одномерной, параметрической, статической оптимизации процесса очистки пластин от загрязнений при повышенной температуре в качестве критерия оптимизации была выбрана плотность светящихся точек на поверхности пластины, отражающая качество очистки, а в качестве оптимизирующего фактора была выбрана температура смеси КАРО в диапазоне от 160 до 180 °С, в качестве условия ограничения задавалась максимальная плотность светящихся точек, которые фиксируются под микроскопом при выходном контроле пластин после операции в виде $N \leq 210 \text{ см}^{-2}$.

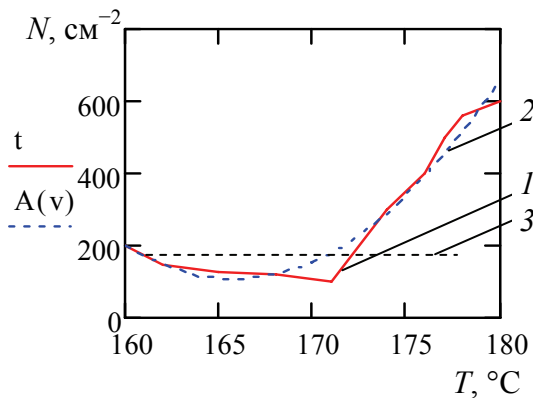


Рис. 2.2. Листинг экспериментальной и моделирующей зависимости плотности светящихся точек на пластине Si после обработки в смеси КАРО от температуры: 1 – экспериментальные данные; 2 – аппроксимирующая зависимость; 3 – уровень ограничения

Набор дискретных значений целевой функции $N = f(T)$ (рис. 2.2, кривая 1) был аппроксимирован в пакете MathCAD с помощью функции *regress* полиномиальной зависимостью 2-й степени (рис. 2.2, кривая 2). Результатом поиска минимума этой зависимости явилась точка, указывающая на минимальную плотность светящихся точек на поверхности пластины, равную 105 см^{-2} , при температуре обработки смеси КАРО 166 °С. Этот результат удовлетворяет условию ограничения $N \leq 210$ (рис. 2.2, кривая 3) и предполагает снижение температуры смеси на 6 °С (от 172 до 166 °С).

2.2. Методы решения оптимизационных задач (лекция 4)

В данном подразделе кратко рассматриваются некоторые методы нахождения экстремальных значений целевой функции. В части практического поиска экстремумов важно помнить, что эффективность этой процедуры высока для случая унимодальной (то есть с одним экстремумом) функции. Это означает, что при оптимизации целесообразно сужать поле поиска вблизи предполагаемого максимума.

Математически задача нахождения экстремума заданной функции может быть решена либо с помощью методик классического математического анализа, основанных на исследовании производных функции, либо с помощью *численных* методов, основанных на действиях с конечными числами. В случае компьютерного моделирования, особенно при использовании физико-химических моделей, удобно применять численные методы, на базе которых создаются расчетные модули пакетов моделирующих программ (ПМП). Фактически при использовании таких пакетов исследователь мало причастен к выбору методов расчета, однако знание особенностей возможных математических методов позволяет более эффективно использовать существующие ПМП.

В целом наиболее универсальной математической задачей оптимизации является нахождение безусловного экстремума функции численными методами поиска. Общий алгоритм этого поиска включает этапы:

- экспертный выбор *начальной точки*, который существенно влияет на продолжительность решения задачи;
- обоснованный выбор *направления* движения к точке экстремума;
- пошаговое *движение* от начальной точки к экстремуму в выбранном направлении.

Существующие многообразные численные методы нахождения экстремума отличаются способом выбора направления и движения от начальной точки к экстремуму. По способу выбора направления движения методы безусловной оптимизации разделяются на *градиентные* или *безградиентные* методы поиска.

С точки зрения математических особенностей численные методы безусловной оптимизации можно разделить на поиск экстремума для функции:

- 1) одной переменной (метод сканирования, метод локализации экстремума, метод золотого сечения, метод поиска с использованием чисел Фибоначчи и др.);

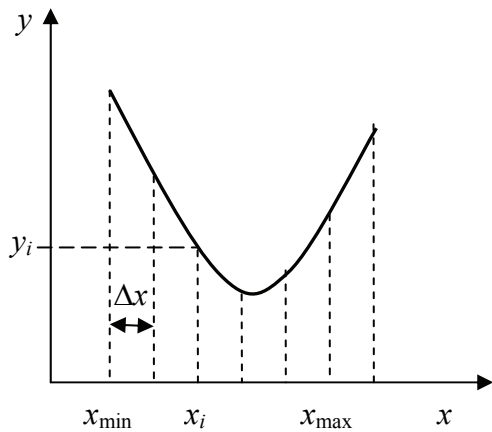


Рис. 2.3. Графическая иллюстрация метода сканирования для оптимизации функции одной переменной

В этом случае выбранный диапазон значений оптимизирующего фактора от x_{\min} до x_{\max} разбивается на равные участки величиной Δx , которая называется шагом поиска или сканирования. Затем в каждой точке шага x_i рассчитываются и сравниваются между собой значения функции y_i . Соответственно при поиске минимума запоминается наименьшее значение y_i^{\min} . Далее можно продолжить сканирование в окрестности точки y_i^{\min} с меньшим шагом сканирования, величина которого определяет точность нахождения экстремума целевой функции. Разновидностью метода сканирования является метод *локализации экстремума*, в котором производится деление первоначальных интервалов на подынтервалы с учетом значений функции, рассчитанных на границах интервалов. Такой подход позволяет существенно сократить объем вычислений за счет использования для подынтервалов значений функции, рассчитанных для интервалов.

В методе *золотого сечения* для выбора точек расчета целевой функции внутри заданного поля значений оптимизирующего фактора используется геометрическое правило золотого сечения в виде (2.4):

$$\frac{a}{b} = \frac{b}{c} \text{ или } ac = b^2, \quad (2.4)$$

где a – длина отрезка; b, c – длина большей и меньшей частей отрезка соответственно.

Математические соотношения, вытекающие из правила золотого сечения, используются при оптимизации для выбора исходных точек

2) многих переменных без использования производных (метод сканирования, метод Гаусса – Зейделя, поиск по деформируемому многограннику, или симплекс-планирование, и др.);

3) многих переменных с использованием производных (методы градиента, наискорейшего спуска, крутого восхождения, релаксаций, Ньютона и др.).

Наиболее простым примером оптимизации функции одной переменной $y = f(x)$ является метод *сканирования* (рис. 2.3). В этом

интервала, а также его деления на подынтервалы разной величины при движении к экстремуму.

Более важное практическое значение, в том числе при моделировании ХТП, имеет решение многомерной задачи оптимизации, то есть оптимизации целевой функции многих оптимизирующих факторов. Для таких случаев среди методов расчета без использования производных можно выделить поиск по деформируемому многограннику (метод Нелдера и Мида), который основан на *симплекс-планировании*. Проведение экспериментов по симплекс-плану позволяет проводить оптимизацию объекта без расчетов по математической модели и определять направление движения к экстремуму целевой функции на основании данных минимального количества опытов, что особенно важно при большом количестве оптимизирующих факторов.

Симплексом называют простейшую выпуклую геометрическую фигуру, имеющую в k -мерном пространстве $k + 1$ вершину. Например, в двумерном пространстве, то есть для целевой функции $y = f(x_1, x_2)$, симплексом является треугольник. Алгоритм симплексной оптимизации при поиске, например, максимума функции, включает следующие основные этапы:

– составление плана эксперимента из $k + 1$ опытов, в котором координаты вершин исходного симплекса являются условиями опытов, то есть значениями оптимизирующих факторов (например, для двумерной оптимизации исходным симплексом $S_{исх}$ является треугольник (рис. 2.4) с определенными значениями факторов x_1, x_2, x_3);

– проведение опытов по симплекс-плану (экспериментальное определение значений целевой функции y_1, y_2, y_3 в вершинах);

– исключение из плана вершины с наименьшим полученным значением y_i^{\min} (вершина x_1, y_1 на рис. 2.4);

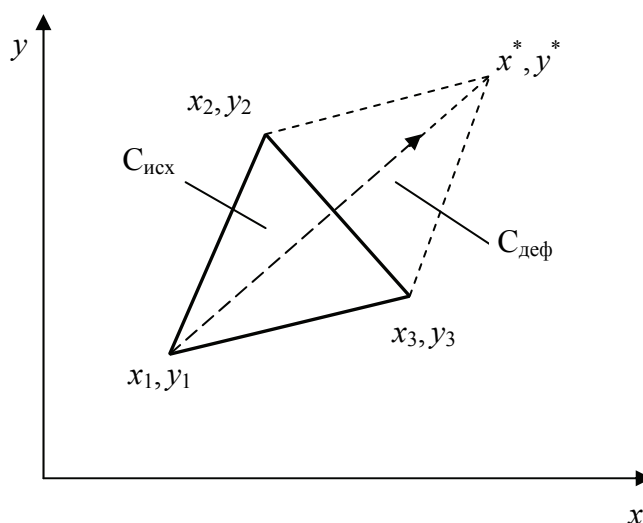


Рис. 2.4. Графическая иллюстрация метода поиска экстремума по деформируемому многограннику (симплекс-планирование) для оптимизации функции многих (двух) переменных без использования производных

– построение нового симплекса с включением в него новой вершины (вершина x^* на рис. 2.4), являющейся зеркальным отражением отброшенной точки относительно противоположной грани исходного симплекса, то есть построение нового деформированного симплекса $S_{\text{деф}}$;

– проведение эксперимента в новой точке x^* деформированного симплекса с определением значения целевой функции y^* ;

– деформационное перемещение симплекса по аналогичной схеме в направлении увеличения целевой функции.

Градиентные методы оптимизации используют приближенные математические зависимости, описывающие целевую функцию. Они основаны на анализе производных этой функции, с учетом того, что производная функции по нормали к поверхности фиксированного уровня значений этой функции алгебраически равна градиенту этой функции. В случае многомерной оптимизации движение по градиенту представляет кратчайший путь поиска экстремума. Существенные трудности градиентных методов связаны с выбором шага, который ограничен кривизной целевой функции и точностью вычислений значений этой функции.

Достаточно широко из градиентных методов оптимизации используется метод *крутого восхождения*. В этом методе предполагается предварительное локальное описание поверхностей фиксированного уровня значений целевой функции S_i с помощью полнофакторного или дробнофакторного эксперимента. Таким образом, при оптимизации целевой

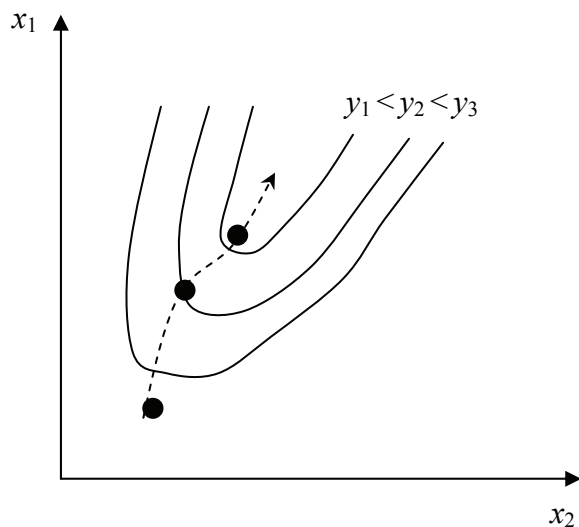


Рис. 2.5. Графическая иллюстрация градиентного метода крутого восхождения для оптимизации функции многих (двух) переменных с использованием производных

функции S_i данным градиентным методом основными этапами являются:

– выбор исходной точки поиска и построение плана полнофакторного или дробнофакторного эксперимента для получения данных, отражающих поверхности уровней целевой функции S_i ;

– получение регрессионных уравнений (или статистических моделей), позволяющих описать поверхности, или кривых фиксированного уровня значений целевой функции (рис. 2.5, кривые y_1, y_2, y_3);

- вычисление градиента целевой функции в выбранной точке;
- крутое восхождение в направлении градиента в пределах шага, вычисленного по каждой координате пространства;
- поиск экстремума целевой функции (минимальное значение y_{\min} в примере на рис. 2.5) при движении в направлении градиента.

Практическая одномерная оптимизация ХТП с использованием пакета MathCAD, например в лабораторной работе № 1 (рис. 2.2), сводится к регрессионной обработке немонотонной экспериментальной зависимости целевой функции $y = f(x)$ и вычислению экстремума этой функции с помощью встроенной функций *maximize* (f, x) или *minimize* (f, x), которые используют градиентные численные методы, в том числе модифицированный метод Ньютона, или метод сопряженных градиентов.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ (лекции 5–8)

Как мы уже обсуждали, моделирование с использованием статистических (или эмпирических, или вероятностных) моделей опирается на кибернетический принцип «черного ящика», игнорирующий закономерности протекания процессов и учитывающий только численную связь между входными и выходными переменными. Теоретической основой такого моделирования является теория вероятности, а инструментом получения информации – статистические методы обработки информации. Результатом моделирования являются анализ и расчеты промежуточных значений выходной переменной при некоторых значениях входных переменных внутри заданной области (интерполяция) с использованием аппроксимирующих уравнений, полученных на основании статистической обработки набора экспериментальных дискретных значений. Статистические модели решают обратную математическую задачу.

Фактически исследование объектов, в том числе ХТП, с помощью статистических моделей представляет собой получение определенного набора экспериментальных данных и проведение их математической обработки с помощью методов математической теории эксперимента. Эта теория основывается на двух концепциях: концепции *случайной ошибки* и концепции *модели*, с которыми нужно определиться в начале исследования.

3.1. Случайные величины. Алгоритм моделирования (лекция 5)

Прежде чем приступить к обсуждению статистических моделей, полезно определиться с некоторыми необходимыми терминами и понятиями математической статистики. Поскольку данный способ

моделирования прямо связан с экспериментальными измерениями, каждый результат которых называют *событием*, то в первую очередь следует учитывать, что величина, которая может принимать различные значения при одинаковых условиях, называется *случайной величиной*. Далее необходимо охарактеризовать частоту фиксации определенного значения переменной, например X , в одинаковых опытах на уровне x_i . Постоянная величина, которая характеризует относительную частоту появления события $X = x_i$ в виде отношения (3.1), называется вероятностью данного i -того события p_i и принимает значения от 0 до 1.

$$p_i = \frac{n_i}{n_\Sigma}, \quad (3.1)$$

где p_i – вероятность i -того события; n_i – число опытов, в которых совершилось событие $X = x_i$; n_Σ – общее число опытов.

Соотношение, устанавливающее связь между возможными значениями случайной величины и соответствующими им вероятностями, называется *законом распределения вероятностей* данной случайной величины. При описании случайных величин необходимо учитывать их характер. Так, *дискретные* величины в данном диапазоне могут принимать некоторые фиксированные значения, а *непрерывные* величины в данном диапазоне могут принимать любые промежуточные значения. Распределение непрерывной случайной величины не задается вероятностями отдельных событий, а описывается вероятностью события, когда величина принимает значения, меньшие некоторого заданного значения x . Эта вероятность называется функцией распределения случайной величины $F(x)$. Наиболее часто используется нормальный закон распределения величин.

Для описания случайных величин используются числовые характеристики, которые отражают средние значения этих величин и разброс значений вблизи их средних значений. Вид числовых характеристик отличается для случаев дискретной и непрерывной случайной величины. К числовым характеристикам случайных величин относят:

– среднее значение или *математическое ожидание* m_x случайной величины X , которое характеризует центр рассеяния случайной величины и для дискретной функции описывается выражением

$$m_x = \sum_{i=1}^n x_i p_i; \quad (3.2)$$

– средний разброс или дисперсию σ_x^2 относительно математического ожидания, которая характеризует разброс значений случайной величины относительно ее центра (математического ожидания) и для дискретной функции описывается выражением

$$\sigma_x^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^2 p_i. \quad (3.3)$$

Квадратный корень из дисперсии $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$ называют среднеквадратическим отклонением или *среднеквадратической ошибкой*. Обобщением числовых характеристик случайных величин являются значения моментов этих величин, выражения для которых аналогичны (3.2) и (3.3).

Обсудив основные понятия, необходимые для работы со статистическими моделями, можно познакомиться с *алгоритмом* моделирования с использованием *статистических* моделей (рисунок), который отражает основные этапы полного цикла моделирования в таком случае.

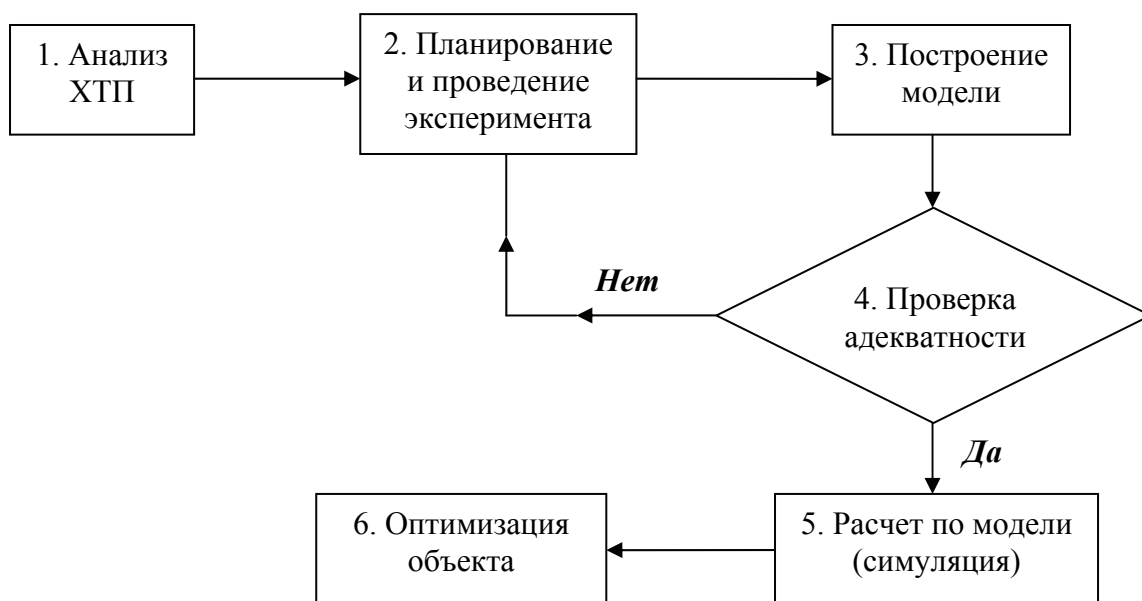


Схема алгоритма моделирования с использованием статистических моделей

Полный цикл моделирования с использованием статистических моделей включает шесть основных этапов.

1. *Анализ ХТП*, предполагающий выбор входных и выходных переменных, а также условий и целей исследования.

2. Получение набора *эмпирических данных*, отражающих зависимость между входными и выходными переменными, в соответствии с составленным планом эксперимента.

3. Построение математической *модели* в общем и частном виде с использованием методов математической статистики.

4. Проверка *адекватности* полученной математической модели набору экспериментальных данных.

5. Проведение анализа и интерполяционных *расчетов* значений выходной переменной с использованием полученной адекватной модели.

6. *Оптимизация* объекта моделирования с учетом данных, полученных по модели.

Анализ приведенного алгоритма показывает, что данный вид моделирования разбивается на 2 части, первая из которых связана с экспериментальными исследованиями, а вторая – с математической обработкой результатов этих исследований. Поэтому мы тоже разделим рассмотрение алгоритма на 2 части: первая часть – этапы 1–2, вторая часть – этапы 3–5. Последний шестой этап предложенного алгоритма моделирования, как мы уже обсуждали, универсален и рассмотрен в главе 2.

3.2. Планирование эксперимента (лекция 6)

Экспериментальный этап моделирования ХТП с использованием статистических моделей начинается с анализа соответствующего ХТП. Этот анализ предполагает определение цели моделирования и выбор способов достижения этой цели с помощью расчетного исследования. Мы уже обсуждали, что для этого необходимо проанализировать влияние технологических параметров, например из табл. 2.3, на показатели процесса, связанные с поставленной целью. Например, в рамках лабораторной работы № 2 на тему «Моделирование процесса газофазной эпитаксии пленок кремния с использованием статистической модели на основании данных полнофакторного эксперимента» студентам предлагается проведение расчетного исследования процесса нанесения микро-размерных монокристаллических пленок кремния, основанного на реакции восстановления или диссоциации гидридно-хлоридных источников кремния, например в соответствии с суммарным уравнением (3.4).



Анализ данного процесса позволяет установить, что его технологическими параметрами являются: расход (л/ч) и состав (моль/л или об. %) газовой смеси, температура эпитаксии (°С), скорость нагрева и охлаждения пластин (град/мин), диаметр пластин (мм, например, 100, 150 или 200), скорость вращения подложкодержателя (об./мин), расход воды для охлаждения стенок реактора (л/ч), рабочее давление (Па), продолжительность цикла и отдельных стадий обработки (мин, в том числе, загрузка, нагрев, газофазное травление, эпитаксия, охлаждение, выгрузка). Показателями данного процесса являются: толщина пленки (мкм) и ее разброс в партии (%), линейная скорость роста пленки (мкм/мин), плотность дислокаций (см^{-2}), удельное электросопротивление пленки (Ом·м) и другие характеристики.

Целью лабораторной работы № 2 является определение времени роста пленки заданной толщины при определенных условиях проведения процесса. Решение данной задачи возможно в результате определения вида количественной зависимости между скоростью роста пленки (v_p) и ключевыми технологическими параметрами. То есть в качестве выходной переменной при моделировании выбираем скорость роста пленки $y = v_p$, а в качестве независимых управляющих переменных (x_1, x_2, x_3), называемых факторами, принимаем соответственно 3 параметра:

- 1) температуру эпитаксии T , °С;
- 2) концентрацию SiCl_4 в реакционной газовой смеси C , моль/л;
- 3) соотношение расходов SiCl_4 и H_2 $\frac{G_{\text{SiCl}_4}}{G_{\text{H}_2}} = K_G$.

Для создания статистической модели необходимо провести *эксперимент* по получению данных, отражающих количественную зависимость между выбранными дискретными значениями входных переменных и выходной переменной. Эту зависимость можно получить в результате:

- эксперимента на реальном объекте, например в эпитаксиальном реакторе;
- эксперимента на физической модели, например в лабораторной печи;
- расчетного эксперимента с использованием физико-химической модели;
- использования данных достоверных литературных источников, что и имеет место в рамках работы № 2 по понятным трудностям проведения реальных экспериментов, связанных с эпитаксиальными процессами.

В теории эксперимента различают *пассивный* и *активный* эксперимент. Пассивный эксперимент сопряжен с регистрацией всех возможных

неповторяющихся комбинаций значений входных и выходных переменных в рамках поля эксперимента. Это означает фиксацию значений выходной переменной при всех случайных или закономерных колебаниях входных переменных, что требует больших затрат времени и имеет низкую эффективность. В пассивном эксперименте сильное негативное влияние на точность модели оказывают случайные ошибки, а также наблюдается сильная закореллированность факторов, что мешает учесть влияние каждого из них.

На практике при моделировании ХТП приходится описывать сложные многофакторные системы, то есть объекты, функционирование которых зависит от множества переменных. При этом возможно два пути: 1) проведение множества однофакторных наглядных экспериментов; 2) проведение одного многофакторного эксперимента, который дает большую точность результатов при том же объеме опытов и той же точности измерений. Для этого обычно используется *активный* эксперимент, который предполагает использование *статистических* методов при *планировании* эксперимента и *обработке* его результатов. Среди методов планирования опытов наиболее часто используют:

- факторные эксперименты по плану I порядка, включая полнофакторный и дробнофакторный эксперимент;
- центральные композиционные планы II порядка, включая ротатбельные и ортогональные планы;
- симплекс-планирование, рассмотренное в рамках процедуры оптимизации в разделе 2.

Центральные композиционные планы используют в случае, если число факторов, то есть входных переменных, превышает 3 и линейное уравнение модели оказывается неадекватным. Эти планы характеризуются наличием центра симметрии в поле эксперимента и составляются путем добавления определенного числа опытов (звездных точек) к полнофакторному или дробнофакторному эксперименту (ПФЭ и ДФЭ соответственно).

Проведение ПФЭ предполагает решение задачи обеспечения заданной точности данных при минимальном количестве опытов и отсутствии корреляции (взаимосвязанности) факторов. Планирование ПФЭ включает следующие этапы:

- 1) выбор центра плана или *базового уровня* x_{i0} по каждой переменной, представляющего среднее значение данного фактора (например, в рассматриваемой лабораторной работе № 2 могут приниматься значения базового уровня $T_0 = 1250$ °С, $C_0 = 0,15$ моль/л, $K_{G0} = 50$);

2) выбор величины и количества уровней варьирования переменных Δx_i (для ПФЭ достаточно двух уровней варьирования величиной, например, $\Delta T = \pm 25$ °С, $\Delta C = \pm 0,05$ моль/л, $\Delta K_G = \pm 20$);

3) приведение натуральных входных переменных x_i к кодированным безразмерным значениям $Z_i = \pm 1$ в соответствии с формулой

$$Z_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}. \quad (3.5)$$

При этом значение «+1» соответствует максимальному значению фактора, а «-1» – минимальному значению, например $T = 1250 + 25 = 1275$ °С $\rightarrow +1$, а $T = 1250 - 25 = 1225$ °С $\rightarrow -1$;

4) составление матрицы (табл. 3.1) или плана эксперимента по принципу перебора всех возможных комбинаций значений факторов в кодированных переменных с учетом общего количества опытов в плане N_Σ , рассчитанного по формуле

$$N_\Sigma = n^k, \quad (3.6)$$

где n – количество уровней варьирования; k – число факторов (входных переменных). В нашем примере двухуровневого трехфакторного эксперимента $N_\Sigma = 2^3 = 8$.

Таблица 3.1

Матрица и результаты двухуровневого трехфакторного эксперимента при моделировании газофазной эпитаксии кремния

Номер опыта	Кодированные значения факторов			Значения функции $y_i = v_p$ (мкм/мин)
	$Z_1(T)$	$Z_2(C)$	$Z_3(K_G)$	
1	+1	+1	+1	$y_1 = 1,20$
2	-1	+1	+1	$y_2 = 3,11$
3	+1	-1	+1	$y_3 = 2,43$
4	-1	-1	+1	$y_4 = 3,71$
5	+1	+1	-1	$y_5 = 0,82$
6	-1	+1	-1	$y_6 = 2,91$
7	+1	-1	-1	$y_7 = 2,09$
8	-1	-1	-1	$y_8 = 3,51$

Перебор возможных комбинаций факторов осуществляют путем варьирования частоты перехода от значения кодированной переменной +1 к значению -1.

После составления матрицы эксперимента проводят выполнение опытов по полученному плану при условиях соответствующего опыта. Например, опыт № 6 в рамках рассматриваемого примера исследования

эпитаксиального процесса проводится при температуре $T = 1225$ °С, концентрации $C = 0,2$ моль/л и соотношении расходов $K_G = 130$. Результатом этого опыта является полученное значение скорости роста пленки $y_i = v_p = 2,91$ мкм/мин.

3.3. Построение и использование статистических моделей (лекции 7–8)

В соответствии с предложенным алгоритмом моделирования на основании статистических моделей (см. рисунок на с. 32) после получения набора дискретных экспериментальных данных, например, по матрице, представленной в табл. 3.1, следует этап *построения статистической модели*. Эта процедура представляет собой решение задачи *аппроксимации* (описания) *дискретной* зависимости $(y_1, x_1; y_2, x_2; \dots; y_n, x_n)$ некоторой *непрерывной* функцией $y = f(x)$. В общем случае различают три варианта аппроксимации:

1) *интерполяция* или *экстраполяция*, которые заключаются в нахождении новых значений функции по известному набору дискретных значений внутри (интерполяция) или за пределами (экстраполяция) заданного интервала независимой переменной. Этот вид аппроксимации основан на том, что аппроксимирующая функция проходит через все рассматриваемые точки (и известные, и определяемые). Например, при линейной аппроксимации все точки принадлежат одной прямой. На практике мы часто используем линейную интерполяцию для определения справочных данных в некоторых промежуточных точках, а линейную экстраполяцию – для графической обработки экспериментальных данных, например при определении ширины запрещенной зоны полупроводника по спектрам оптического поглощения;

2) *регрессия* (или в более общем смысле – сглаживание), при которой аппроксимирующая функция максимально приближена к описываемым дискретным значениям, но не обязательно проходит через все точки данного набора значений. В качестве функции регрессии при многомерном моделировании зачастую используется полиномиальная зависимость первого порядка в общем виде

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n, \quad (3.7)$$

где y – выходная переменная; x_i – входные переменные; b_i – коэффициенты уравнения регрессии.

3) *фильтрация*, которая является более общим случаем процедуры сглаживания и предполагает описание дискретных данных с учетом погрешности измерений и исключением шумовой компоненты.

При моделировании ХТП с использованием статистических моделей построение конкретной модели (см. рисунок на с. 32, этап 3) фактически сводится к заданию общего вида аппроксимирующей зависимости и дальнейшему определению частного вида соответствующего уравнения. Рассмотрим основные этапы построения статистической модели на примере лабораторной работы № 2.

1. Выбор *общего вида* регрессионной зависимости. В рассматриваемом примере для получения набора дискретных экспериментальных данных применялся полнофакторный эксперимент по плану I порядка, предполагающий использование полиномиальных регрессионных уравнений в виде полинома первой степени. Для трехфакторного эксперимента такое уравнение в кодированных переменных имеет вид

$$y = b_0 + b_1Z_1 + b_2Z_2 + b_3Z_3. \quad (3.8)$$

2. Расчет *коэффициентов* b_j уравнения регрессии, число которых равно $k + 1$, с помощью статистической обработки полученного набора дискретных эмпирических значений (табл. 3.1) по формулам (3.9).

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}; \quad b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ij}y_i}{N}, \quad (3.9)$$

где N – общее число опытов в матрице эксперимента ($N = N_\Sigma = 8$).

Для примера табл. 3.1 с учетом значений кодированных переменных x_1, x_2, x_3 и полученных значений выходной переменной y_i определим коэффициент b_2 согласно формуле (3.9):

$$b_2 = \frac{+1,20 + 3,11 - 2,43 - 3,71 + 0,82 + 2,91 - 2,09 - 3,51}{8} = -0,462.$$

3. Оценка *значимости коэффициентов* b_j уравнения регрессии в кодированных переменных с использованием t -критерия Стьюдента, который позволяет проверить гипотезу о значимости рассчитанных коэффициентов, то есть отражает существенность или несущественность влияния j -того фактора на выходную переменную с учетом ошибки данного эксперимента.

$$t_j = \frac{|b_j| \sqrt{N}}{\sqrt{S_y^2}}, \quad (3.10)$$

где S_y^2 – дисперсия воспроизводимости экспериментальных данных y_i по переменной y , характеризующая ошибку эксперимента. В случае однородной дисперсии воспроизводимости, когда ошибка эксперимента близка по всем факторам, ее можно оценить по формуле (3.11):

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_y} (y_i - \bar{y})^2}{f_y}, \quad (3.11)$$

где \bar{y} – среднее значение выходной переменной в серии опытов по проверке воспроизводимости; N_y – число опытов по проверке воспроизводимости значений выходной переменной (опыты проводятся в отдельной серии при одинаковых значениях факторов, например в центре плана эксперимента, то есть в точке $x_1 = T = 1250$ °С, $x_2 = C = 0,15$ моль/л, $x_3 = K_G = 150$); f_y – число степеней свободы в данном эксперименте, равное числу связей независимых наблюдений ($f_y = N_y - 1$).

Например, если в серии из трех опытов $N_y = 3$ по проверке воспроизводимости данных эксперимента в вышеуказанной точке получены значения скорости роста $y_1 = 2,82$; $y_2 = 2,49$; $y_3 = 2,95$, то при $\bar{y} = \frac{2,82 + 2,49 + 2,95}{3} = 2,75$

$$S_y^2 = \frac{(2,82 - 2,75)^2 + (2,49 - 2,75)^2 + (2,95 - 2,75)^2}{3 - 1} = 0,056.$$

Условием значимости коэффициентов b_j , рассчитанных по формуле (3.9), является превышение рассчитанного значения критерия Стьюдента t_j над критическим табличным значением $t_{\text{табл}}$, то есть соотношение $t_j > t_{\text{табл}}$. Табличное значение $t_{\text{табл}}$ определяется по таблицам критических значений статистических критериев при соответствующем значении f_y и выбранном значении уровня значимости α , отражающего уровень строгости испытаний объекта. На практике наиболее часто применяется уровень значимости $\alpha = 0,05$, при котором учитывается вероятность отбраковывания 5 % исследуемых образцов или опытов. В нашем примере для коэффициента b_2 рассчитанное значение критерия Стьюдента составляет

$$t_2 = \frac{|-0,462|\sqrt{8}}{\sqrt{0,056}} = 5,5 > 4,3.$$

То есть условие значимости коэффициента b_2 выполняется, поскольку критическое значение $t_{\text{табл}} = 4,3$ (для случая $f_y = 2$ и $\alpha = 0,05$) меньше рассчитанного значения $t_2 = 5,5$.

Окончанием данного этапа построения статистической модели является определение частного вида уравнения регрессии с учетом только значимых коэффициентов и анализ влияния выбранных факторов на выходную переменную. В нашем примере коэффициент b_3 оказался незначимым, поскольку $t_3 = 1,7 < 4,3$ (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Данные проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии на примере моделирования процесса газофазной эпитаксии кремния

Характеристика	Значения для j , равного			
	0	1	2	3
b_j	2,472	-0,837	-0,462	0,140
t_j	29,5	10,0	5,5	1,7
$t_{\text{табл}}$	4,3	4,3	4,3	4,3
Значимость	+	+	+	-

Таким образом, окончательно уравнение регрессии в кодированных переменных принимает частный вид:

$$y = 2,472 - 0,837Z_1 - 0,462Z_2. \quad (3.12)$$

Анализ уравнения (3.12) позволяет констатировать, что увеличение первого (температура) и второго (концентрация) фактора приводит к уменьшению скорости роста эпитаксиальной пленки в изученном диапазоне значений этих факторов. Причем более существенным является влияние температуры, а влияние отношения расходов компонентов газовой смеси (переменная Z_3) при данной ошибке эксперимента является несущественным.

Следующим этапом моделирования с использованием статистических моделей является *оценка адекватности* полученного уравнения регрессии, то есть проверка гипотезы об адекватности полученной модели объекту моделирования. Проверка адекватности модели может быть проведена с помощью расчета F -критерия Фишера, отражающего сравнение двух дисперсий: *дисперсии воспроизводимости*

результатов эксперимента S_y^2 с дисперсией адекватности значений функции, рассчитанных по модели, значениям функции, полученным в эксперименте, $S_{ад}^2$.

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}, \quad (3.13)$$

где S_y^2 – дисперсия воспроизводимости эксперимента, определяемая по уравнению (3.11); $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности модели эксперименту, определяемая по уравнению (3.14):

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_y} (y_i - y_i^{рас})^2}{f_{ад}}, \quad (3.14)$$

где y_i – значения выходной переменной, полученные в эксперименте (см. табл. 3.1); $y_i^{рас}$ – значения выходной переменной, рассчитанные по полученной модели (например, по уравнению (3.12)); $f_{ад}$ – число степеней свободы, то есть независимых связей, которое соответствует адекватности модели ($f_{ад} = N - d$, где d – число значимых коэффициентов уравнения регрессии, то есть в примере $f_{ад} = 8 - 3 = 5$).

Условием адекватности уравнения регрессии является превышение табличного значения критерия Фишера $F_{табл}$ над значением F , рассчитанным по формуле (3.13), то есть соотношение $F_{табл} > F$. Табличное значение $F_{табл}$ определяется по таблицам критических значений статистических критериев при соответствующих значениях $f_y, f_{ад}$ и выбранном значении уровня значимости α . В рассматриваемом примере при $f_y = 2, f_{ад} = 5$ и $\alpha = 0,05$ табличное значение $F_{табл} = 19,3$. Если рассчитанное значение F оказывается большим, чем $F_{табл}$, то процедура моделирования возвращается на этап выполнения эксперимента (см. рисунок на с. 32, этап 2) при условии отсутствия ошибок на этапе статистической обработки результатов экспериментов (с. 32, этап 3).

Следующим этапом алгоритма моделирования с использованием статистических моделей является собственно *расчет*, называемый часто симуляцией, промежуточных значений выходной переменной в пределах поля экспериментальных значений входных переменных по полученному адекватному уравнению регрессии. На данном этапе осуществляется переход от уравнения регрессии в кодированных переменных к уравнению статистической модели в натуральных переменных. Для этого вместо кодированных безразмерных переменных Z_i

в уравнение модели подставляют натуральные переменные в соответствии с выражением (3.5). В нашем примере эта подстановка в уравнение (3.12) приводит к выражению (3.15).

$$v_p = 2,472 - 0,837 \frac{T - 1250}{25} - 0,462 \frac{C - 0,15}{0,05}. \quad (3.15)$$

По уравнению (3.15) можно рассчитать скорость роста эпитаксиальной пленки кремния (мкм/мин) в любой промежуточной точке для температурного диапазона 1225–1275 °С и концентрации тетрахлорида кремния в газовом потоке 0,1–0,2 моль/л. Важно строго придерживаться использованной размерности величин. Например, использование полученной статистической модели для определения скорости роста пленки при температуре $T = 1238$ °С и концентрации 0,18 моль/л дает следующий результат:

$$\begin{aligned} v_p &= 2,472 - 0,837 \frac{1238 - 1250}{25} - 0,462 \frac{0,18 - 0,15}{0,05} = \\ &= 2,472 + 0,402 - 0,277 = 2,597 \text{ (мкм/мин)}. \end{aligned}$$

Напомним, что полученная в примере статистическая модель эпитаксии пленок кремния не отражает влияние соотношения расходов компонентов газовой смеси на скорость роста монокристаллической пленки. Также не следует забывать, что в рамках моделирования с использованием статистических моделей некорректно проводить экстраполяцию данных за пределы экспериментального поля значений входных переменных. Например, в рассматриваемом случае нельзя рассчитывать по уравнению (3.15) скорость роста эпитаксиальной пленки кремния для условий:

$$1225 \text{ °С} > T > 1275 \text{ °С};$$

$$0,1 \text{ моль/л} > C > 0,2 \text{ моль/л}.$$

Заключительным этапом моделирования с использованием статистических моделей может являться универсальная процедура *оптимизации* исследованного технологического процесса (см. рисунок на с. 32, этап 6, рассмотренный в разделе 2). При этом важно помнить, что глобальная оптимизация возможна для случая, когда выбранный критерий оптимизации, то есть выходная оптимизируемая переменная, экстремально зависит от одного (одномерная оптимизация) или нескольких (многомерная оптимизация) оптимизирующих факторов.

Рассмотренный материал имеет прямое отношение к проведению экспериментальных исследований и обработке полученных данных о различных процессах и материалах, связанных с производством изделий электронной техники. Такими индивидуальными исследованиями студенты занимаются в рамках дисциплины «Учебная исследовательская работа студентов», изучаемой на заключительном этапе обучения в университете, а также при выполнении научных дипломных работ. Результаты расчетов по статистическим моделям зачастую представляют в виде наглядных графических материалов, в том числе в виде трехмерных изображений, отражающих, например, двумерную оптимизацию заданного критерия оптимальности для исследуемого процесса.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ (лекции 9–16)

4.1. Общая характеристика детерминированных моделей. Алгоритм моделирования (лекция 9)

Как мы уже обсуждали в разделе 1, моделирование с использованием физико-химических (или теоретических, или детерминированных) моделей опирается на принцип *декомпозиции*. Такой принцип, называемый еще блочно-структурным принципом, предполагает разделение достаточно сложного исследуемого объекта, в нашем случае некоторого ХТП, на более простые составляющие процессы, например на определенные физико-химические процессы, которые могут быть описаны известными или генерированными математическими уравнениями, имеющими решения для рассматриваемых случаев.

Теоретической основой физико-химического моделирования являются подчас достаточно сложные уравнения, описывающие заданные «элементарные» процессы, происходящие в аппарате. Инструментом получения информации в данном случае являются процедуры математических вычислений, математического анализа функций, методы высшей математики, включая дифференциальное и интегральное исчисление. Результатом моделирования по детерминированным моделям являются конечные значения в виде массивов или графиков, отражающих закономерности протекания заданных процессов с учетом наложенных условий и ограничений. Физико-химические модели допускают процедуру как *интерполяции*, так и *экстраполяции* данных и решают *прямую* математическую задачу, то есть позволяют получать значения функции для заданных значений независимых переменных.

Алгоритм моделирования с использованием детерминированных моделей включает семь основных этапов (рис. 4.1), проиллюстрированных на примере выполнения лабораторной работы № 3 на тему «Изуче-

ние алгоритма моделирования ХТП с использованием физико-химических моделей на примере процессов выращивания легированных монокристаллов полупроводников класса $A^{III}B^V$ методом Чохральского».

1. *Анализ ХТП*, предполагающий в данном случае не только анализ технологических параметров и показателей исследуемого процесса с целью определения входных, выходных переменных и параметров предполагаемой модели, но и проведение эксперимента с целью получения данных, необходимых для оценки адекватности используемой модели. В лабораторной работе № 3 предлагается с помощью моделирования определить условия выращивания монокристаллического слитка, например p -InAs, для которого удельное электросопротивление по длине соответствует заданному уровню $\rho_{ном}$ с определенным допуском $\pm\Delta\rho$, например $\rho = 0,07 \text{ Ом}\cdot\text{см} \pm 15 \%$.

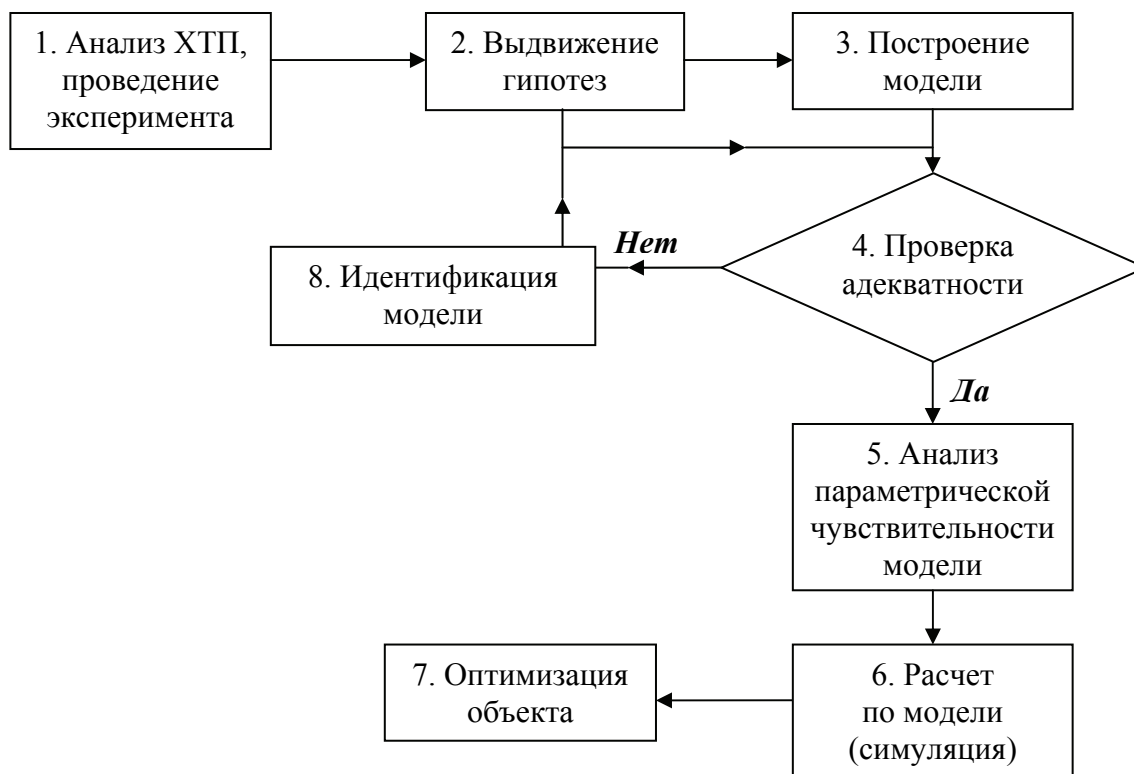


Рис. 4.1. Схема алгоритма моделирования с использованием физико-химических моделей

2. *Выдвижение гипотез*, предполагающее выработку физико-химических подходов для описания заданного процесса. В том числе на данном этапе выдвигаются гипотезы об «элементарных» процессах, протекающих в аппарате, их особенностях и закономерностях,

что позволяет оценить круг возможных уравнений для их описания. В общем случае в соответствии с принципом декомпозиции все разнообразие физико-химических процессов в технологических аппаратах разделяется на 4 основные группы процессов:

- а) процессы *распределения* частиц и потоков в аппарате (гидродинамическая структура потоков);
- б) процессы *теплообмена* (перенос тепла);
- в) процессы *массообмена* (перенос вещества);
- г) *химические превращения*.

Реальные технологические процессы зачастую сопровождаются протеканием всех четырех «элементарных» процессов, для описания каждого из которых используются сложные дифференциальные уравнения. Вместе с тем почти всегда ключевым «элементарным» процессом в аппарате является один из названных процессов, что позволяет существенно упростить разрабатываемую математическую модель.

Например, в лабораторной работе № 3 рассматривается процесс выращивания монокристаллических слитков полупроводников методом Чохральского. Этот метод основан на кристаллизации переохлажденной области расплава, которая механически вытягивается из объема расплава в охлажденную зону, с использованием затравки и кристаллодержателя, участвующих одновременно во вращательном и поступательном движении. В настоящее время этот метод является основным промышленным методом получения наиболее крупных монокристаллов полупроводников, а также целого ряда диэлектрических и магнитных материалов, поскольку он характеризуется монополюсно высокой производительностью и управляемостью, а значит воспроизводимостью.

Основным «элементарным» процессом в этом методе является кристаллизация из переохлажденного расплава, то есть процесс массообмена между жидкой (расплав) и твердой (кристалл) фазами. В рамках предлагаемого задания описывается не собственно процесс роста монокристалла, а процесс встраивания примеси в растущий кристалл, что определяет распределение величины удельного электросопротивления полупроводника по длине слитка (рис. 4.2). Для описания этого процесса можно использовать уравнения (1.6), (1.7):

$$C_T = KC_{ж}^0 (1 - g)^{K-1}; \quad g = 1 - \frac{V_{ж}}{V_{ж}^0},$$

а также формулу для пересчета концентрации встраиваемой в кристалл примеси C_T в удельное электросопротивление ρ (Ом·см)

или удельную электропроводность σ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) полупроводника в виде

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = en\mu, \quad (4.1)$$

где e – заряд носителя, Кл; n – концентрация носителей заряда, см^{-3} ; μ – подвижность носителей заряда, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. В расчетах при необходимости следует учитывать, что при росте кристалла может происходить компенсация или долегирование по примеси.

3. *Построение модели*, которое осуществляется путем подбора определенных математических уравнений, описывающих протекающие «элементарные» процессы и отражающих математическую связь между входными и выходными переменными, а также параметрами модели. Именно определение значений параметров модели, то есть коэффициентов в используемых уравнениях, составляет оригинальную инженерно-технологическую задачу данного этапа моделирования с использованием физико-химических моделей. В рассматриваемом примере для проведения расчетов необходимо подобрать акцепторную примесь для легирования кристалла и найти для нее значение эффективного коэффициента распределения K (например, для Zn в InAs $K = 0,77$). Также необходимо рассчитать исходную концентрацию примеси в расплаве, учитывая заданное значение $\rho_{\text{ном}}$ и соотношение $C_{\text{ж}} = C_{\text{т}} / K$. Кроме того, для проведения расчетов следует определиться с диапазоном значений доли закристаллизовавшегося расплава g , которая изменяется от 0 до $g_{\text{кон}} = 1 / K_{\text{изб}}$, где $K_{\text{изб}}$ отражает массовый избыток расплава над кристаллом. В зависимости от значения эффективного коэффициента распределения K этот избыток может составлять от 10 до 100 %, то есть $K_{\text{изб}}$ составляет от 1,1 до 2. В примере с учетом близости значения K_{Zn} в InAs к единице и узкого допуска по электросопротивлению (15 %) можно принять избыток 60 %, следовательно $g_{\text{кон}} = 1 / K_{\text{изб}} = 1 / 1,6 = 0,625$.

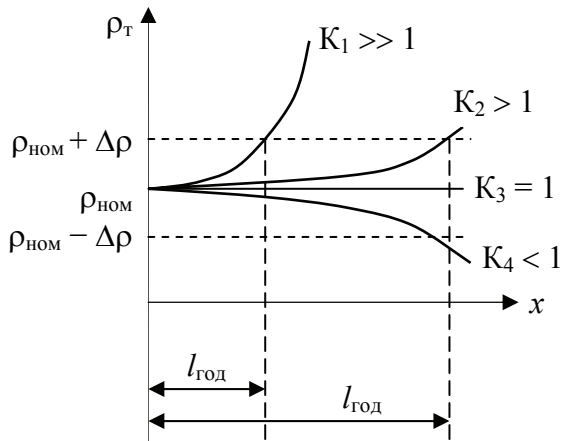


Рис. 4.2. Профили распределения электросопротивления по длине кристалла при выращивании методом Чохральского

4. Проверка *адекватности* модели объекту исследования, например реальному процессу роста слитка, предполагает математическое сравнение результатов расчета по выбранной модели и экспериментальных данных по процессу с учетом заданного уровня адекватности модели ε (обычно составляет 0,1–0,001). Условие адекватности при оценке квадратичных отклонений расчетных значений выходной переменной $y_i^{\text{рас}}$ от экспериментальных значений $y_i^{\text{эксп}}$ имеет вид (4.2):

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{рас}} - y_i^{\text{эксп}})^2} \leq \varepsilon. \quad (4.2)$$

5. Оценка *параметрической чувствительности* адекватной модели проводится с целью выявления параметров модели, которые наиболее сильно влияют на величину выходной переменной, и определения поля их варьирования. При этом необходимо учитывать физическую или техническую возможность варьирования параметров модели. Например, в нашей модели присутствуют два параметра:

- исходная концентрация примеси в расплаве $C_{\text{ж}}^0$, которую можно непрерывно варьировать в пределах допуска по электросопротивлению, то есть $\pm 15\%$ и даже несколько шире;

- эффективный коэффициент распределения примеси K , который можно дискретно варьировать, выбирая различные акцепторные примеси с фиксированным значением K .

6. *Расчет* по модели или *симуляция*, которая заключается в вычислении с помощью адекватной модели значений выходной переменной в некотором поле входной переменной с учетом начальных и граничных условий. В рассматриваемом примере на данном этапе проводится расчет профилей удельного электросопротивления слитка $p\text{-InAs}$ по его длине в виде зависимости $\rho(C_T) = f(x(g))$ для различных значений $C_{\text{ж}}^0$ (рис. 4.3).

7. *Оптимизация*, предполагающая поиск оптимальных условий для выбранного критерия оптимальности по уже обсужденному в разделе 2 алгоритму. В работе № 3 проводится одномерная однокритериальная условная оптимизация. При этом в качестве критерия оптимальности принимается выход годного кристалла $P, \%$:

$$P = \frac{m_{\text{год}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (4.3)$$

где $m_{\text{год}}$ – масса годного кристалла, параметры которого соответствуют заданным требованиям (для полупроводников в качестве такого параметра обычно выступает удельное электросопротивление, которое

задается в виде номинального значения и допустимых отклонений по длине слитка, например $\rho_{\text{ном}} = 0,07 \text{ Ом}\cdot\text{см} \pm 15 \%$, то есть в пределах годного кристалла электросопротивление должно составлять значение от 0,0595 до 0,0805 Ом·см), кг; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного кристалла (в качестве исходного кристалла может выступать весь выращенный кристалл или только его цилиндрическая часть), кг.

Условием оптимизации является неравенство $P \geq 50 \%$.

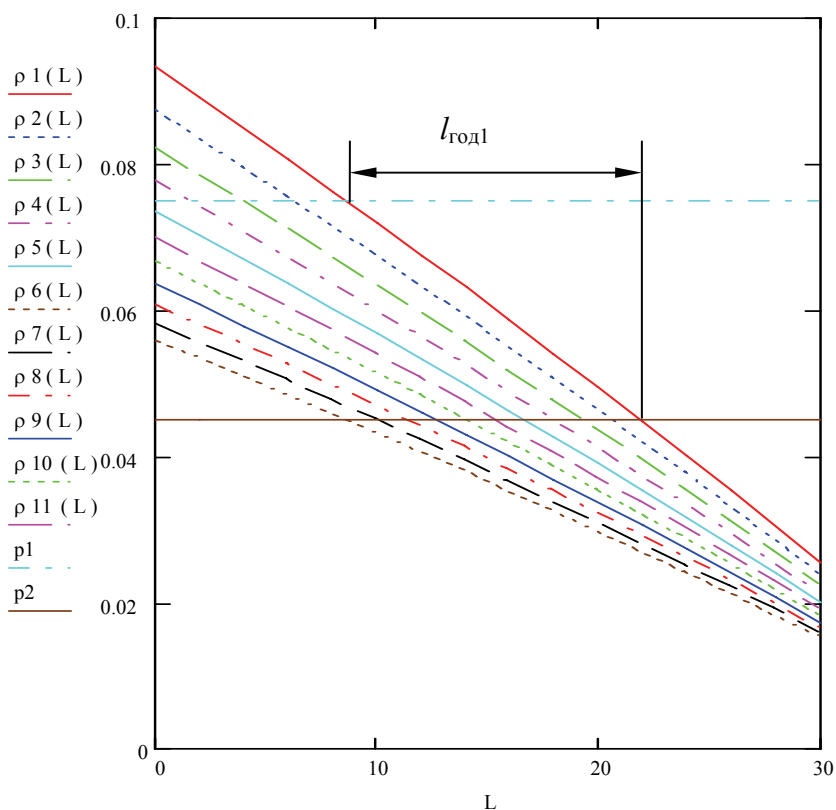


Рис. 4.3. Листинг расчетных профилей распределения удельного электросопротивления полупроводника p -InAs по длине слитка

При оптимизации в качестве оптимизирующего фактора рассматривается величина исходной концентрации примеси в расплаве $C_{\text{ж}}^0$, которую варьируют на уровне 10–12 значений в пределах допуска по электросопротивлению, то есть $\pm 15 \%$ или более. Для каждого значения $C_{\text{ж}}^0$ с помощью используемой в работе детерминированной модели (уравнения (1.6), (1.7), (4.1), (4.3)) определяют значения выхода годного кристалла P (%), например графическим методом по профилям распределения удельного электросопротивления материала по длине слитка (рис. 4.3). На таких зависимостях $\rho = f(x)$ годную часть кристалла

отражает участок длиной $l_{\text{год}}$, для которого величина ρ не выходит за пределы допуска, то есть за пределы диапазона $\rho_{\text{ном}} \pm \Delta\rho$. Например, для верхней линии 1 на рис. 4.3 $l_{\text{год1}} = 23 - 9 = 14$ см. Следовательно, $P_1 = 14 / 30 = 0,47$ (47 %). По полученным данным зависимости $P = f(C_{\text{ж}}^0)$ с помощью функции *regress* и *maximize* пакета MathCAD определяют оптимальное значение $C_{\text{ж}}^0 = 1,87 \cdot 10^{16}$ см⁻³, при котором выход годного кристалла составляет 53 %, что удовлетворяет условию ограничения по критерию оптимальности $P \geq 50$ %.

4.2. Моделирование гидродинамической структуры технологических потоков (лекции 10–11)

Химико-технологические процессы реализуются за счет взаимодействия некоторых частиц (атомов, ионов, молекул) или ансамблей этих частиц, образующих технологические потоки. Это взаимодействие предполагает определенную подвижность участников, приводящую к самопроизвольному или вынужденному перераспределению частиц и потоков в аппарате. В свою очередь параметры и показатели конкретных ХТП, вмещающих многообразные физико-химические процессы, существенно зависят от характера распределения частиц в данном аппарате, в котором присутствуют стационарные и динамические потоки. Для промышленных аппаратов и реакторов актуальной является не столько научная задача описания отдельных частиц, сколько техническая задача описания технологических потоков.

В реальных технологических системах на происходящее перераспределение частиц потоков в пространстве и во времени кроме целевых физико-химических процессов влияют следующие основные факторы:

- механические воздействия на частицы и потоки, определяющие направленный перенос частиц;
- концентрационные градиенты, приводящие к диффузионному перемешиванию;
- температурные градиенты, приводящие к теплообмену, сопряженному часто с массообменом.

При выборе уравнений модели, описывающих гидродинамическую структуру исследуемого потока, необходимо учитывать, во-первых, *агрегатное состояние* потоков (конденсированное (твердое или жидкое) или неконденсированное (газообразное) и, во-вторых,

фазовое состояние потоков (гомогенное или гетерогенное). Наиболее специфичным случаем является гетерогенный поток, включающий твердотельные объекты, что характерно для большинства технологических процессов производства изделий электроники.

Ключевой особенностью реальных технологических потоков является *неравномерность* распределения частиц потока во времени и в пространстве (например, по сечению и длине аппарата). Эта неравномерность на микроуровне (отдельные частицы) имеет статистический характер, обусловленный хаотическим характером теплового движения частиц. На макроуровне (ассоциированный поток) источниками этой неравномерности являются: неравномерность профиля скоростей; турбулизация потока, когда слои потока движутся не параллельно друг другу, а перемешиваясь между собой; наличие застойных зон, где перемешивание замедлено; сложная структура потоков (наличие каналообразования, байпасных (или обводных) и перекрестных потоков; температурные градиенты; межфазный тепло- и массообмен.

Для оценки характера неравномерности распределения частиц потока вводят функцию распределения в виде функции распределения времени пребывания частиц потока в аппарате $F(t)$, отражающей долю частиц потока, которые пребывали в аппарате в течение времени $\leq t$. Функцию $F(t)$ определяют экспериментально в виде функции отклика системы на типовое возмущение, определяемое способом подачи компонента в аппарат. В качестве количественной характеристики отклика системы используют величину концентрации соответствующих компонентов C .

Выделяют три метода исследования функции $F(t)$ и соответственно три типа возмущения: импульсный (мгновенный), ступенчатый (стационарный) и циклический (переменный). Чаще используются и имеют большее практическое значение два первых вида возмущения и соответственно отклика (рис. 4.4).

Для описания гидродинамической структуры потоков широко используются балансовые уравнения, отражающие выполнение законов сохранения массы, энергии или импульса. В этих уравнениях выходной переменной является обычно скорость накопления вещества в аппарате $\frac{\partial C}{\partial t}$, а входными переменными являются величины $\frac{\partial C}{\partial x}$, $\frac{\partial C}{\partial y}$, $\frac{\partial C}{\partial z}$, отражающие движение компонентов в направлениях x , y , z в виде прихода, расхода, наличия источника данного компонента, например в виде соответствующей химической реакции.

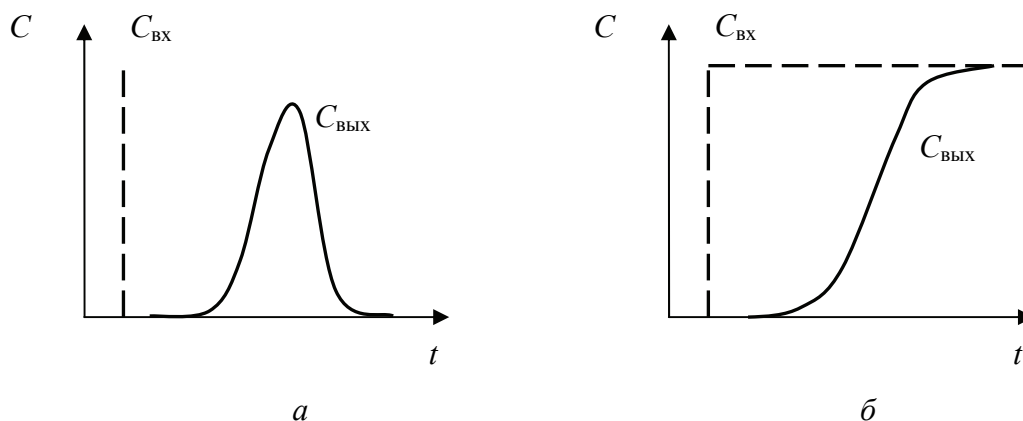


Рис. 4.4. Типичные отклики ($C_{\text{вых}}$) реальной системы на импульсное (а) и ступенчатое (б) возмущение ($C_{\text{вх}}$)

Сложность задачи описания гидродинамической структуры реальных потоков состоит в их многокомпонентности и гетерогенности, поскольку они содержат не только целевые реагенты, но и значительное количество контролируемых и неконтролируемых примесей в различных агрегатных состояниях. В качестве гидродинамических моделей используются достаточно сложные дифференциальные уравнения, например система уравнений Навье – Стокса, которые для реальных систем в общем виде аналитически не решаются во многом из-за нестационарности границы раздела между фазами. На практике предложены частные решения упрощенных уравнений, которые, например, для однофазных потоков имеют вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left(u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (4.4)$$

где u – линейная скорость движения потока, м/с; D – коэффициент диффузии частиц или аналогичная ему величина, м²/с.

Математические модели для описания гидродинамической структуры потоков можно разделить в зависимости от принятого допущения о характере перемешивания:

- 1) на *идеальные* (модель идеального смешения (МИС) и модель идеального вытеснения (МИВ));
- 2) *реальные* (однопараметрическая диффузионная модель (ОДМ) и двупараметрическая диффузионная модель (ДДМ));
- 3) *комбинированные* (комбинация моделей 1 и (или) 2 с возможным добавлением застойных зон, байпасных и рециркулирующих потоков,

например ячеечная модель (ЯМ), представляющая комбинацию МИС + МИВ).

В модели идеального смешения принято допущение мгновенного перераспределения компонентов входного потока в аппарате за счет идеального ($D \rightarrow \infty$) усреднения этих компонентов по объему аппарата. МИС может быть использована для описания аппаратов, длина L которых незначительно отличается от их поперечных размеров, например, диаметра D , то есть $L \approx D$, при пониженной объемной скорости потока и интенсивном перемешивании. Для описания потоков в приближении идеального перемешивания используется обычное дифференциальное уравнение вида (4.5):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{G}{V}(C_{\text{вх}} - C) = \frac{1}{\tau}(C_{\text{вх}} - C), \quad (4.5)$$

где C , $C_{\text{вх}}$ – текущая и входная концентрация компонента в потоке соответственно, моль/л; G – расход или объемная скорость потока, м³/с; V – объем аппарата, м³; τ – время пребывания частиц в аппарате, с.

Решением уравнения (4.5) являются экспоненциальные убывающие (при импульсном возмущении) или возрастающие (при ступенчатом возмущении) отклики (рис. 4.5).

В модели идеального вытеснения (МИВ) используют приближения полного отсутствия перемешивания компонентов в аппарате ($D \rightarrow 0$). Это модель с распределенными параметрами. Она может использоваться для аппаратов, длина которых значительно больше их диаметра, то есть $L \gg D$, при повышенной скорости движения потока и незначительном перемешивании компонентов в турбулентном потоке. Для описания потоков в приближении идеального вытеснения используется дифференциальное уравнение в частных производных вида (4.6):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (4.6)$$

Отклики систем, подчиняющихся приближению идеального вытеснения, то есть отсутствия перемешивания, практически повторяют вид возмущений с задержкой по времени, равной τ .

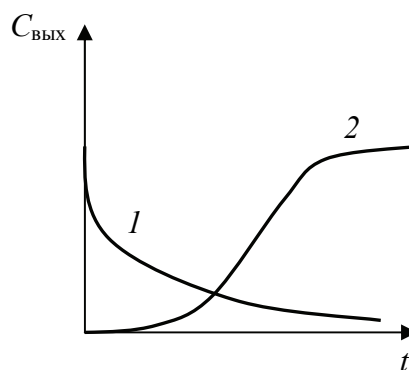


Рис. 4.5. Отклик системы в приближении модели идеального смешения при импульсном (1) и ступенчатом (2) возмущении

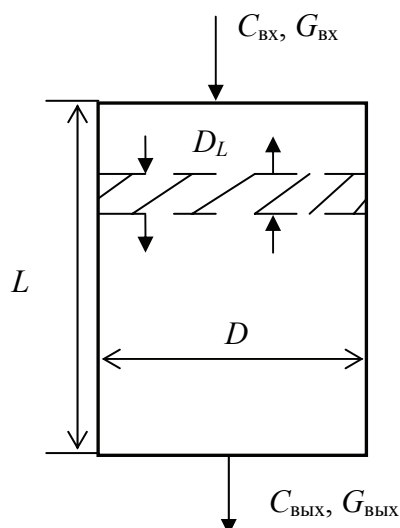


Рис. 4.6. Схема описания аппарата в приближении диффузионной модели ОДМ

Из реальных гидродинамических моделей в силу большей простоты шире используется *однопараметрическая диффузионная модель* (ОДМ), которая позволяет учесть продольное перемешивание частиц в потоке за счет молекулярной и конвективной диффузии (рис. 4.6). Основными параметрами ОДМ являются размеры аппарата и коэффициент продольного перемешивания компонентов в аппарате D_L ($\text{м}^2/\text{с}$). Допущения ОДМ предполагают:

- непрерывность производной концентрации по координате $\frac{\partial C}{\partial x}$;
- постоянство концентраций в каждом сечении аппарата;

– постоянство расхода компонентов через аппарат ($G = \text{const}$).

В рамках ОДМ используется дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка, которое в одномерном случае имеет вид (4.7):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (4.7)$$

Независимо от характера возмущения решения уравнения ОДМ представляют собой бесконечный медленно сходящийся ряд. Отклики системы в приближении ОДМ имеют вид, аналогичный откликам, представленным на рис. 4.4.

Коэффициент продольного перемешивания D_L количественно описывает характер перемешивания вдоль направления движения потока, включая молекулярную диффузию, режим потока и неравномерность поля скорости частиц в потоке. Величина D_L определяется эмпирически. На основании этого коэффициента рассчитывают критерий Пекле Pe по формуле (4.8):

$$Pe = \frac{uL}{D_L}. \quad (4.8)$$

Значение Pe , в свою очередь, позволяет определить гидродинамическое состояние потока. В частности, если $Pe \rightarrow 0$, что соответствует

случаю $D_L \rightarrow \infty$, вместо ОДМ можно использовать МИС. Если $Pe \rightarrow \infty$, что соответствует случаю $D_L \rightarrow 0$, вместо ОДМ можно использовать МИВ. В целом ОДМ достаточно корректно описывает потоки в трубчатых аппаратах с насадкой.

Удачным вариантом упрощения ОДМ явилась комбинированная *ячеечная модель*. Эта модель является моделью с сосредоточенными параметрами, как и МИС, и позволяет описать неидеальный режим перемешивания потоков в аппарате с использованием комбинации математически менее сложных идеальных моделей. В рамках этой модели поток разбивается на определенное число последовательно соединенных ячеек (зон). В модели приняты допущения:

- 1) внутри ячеек поток описывается в приближении МИС;
- 2) переход одной ячейки к другой описывается МИВ;
- 3) объемная скорость потока постоянна ($G = \text{const}$).

В таком случае выходная концентрация компонента из предыдущей ячейки равна входной концентрации этого компонента в последующую ячейку (рис. 4.7).

Ячеечная модель включает набор обычных дифференциальных уравнений, количество которых равно количеству ячеек. Вид уравнения для i -той ячейки ЯМ (4.9) соответствует уравнению МИС (4.5):

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{n}{\tau}(C_{i-1} - C_i), \quad (4.9)$$

где n – количество ячеек в принятой ячейечной модели, которое рассчитывается на основании величины критерия Пекле по соотношению $n = Pe / 2$.

С помощью ячейечной модели описывают каскады реакторов, в которых обеспечивается достаточно интенсивное перемешивание.

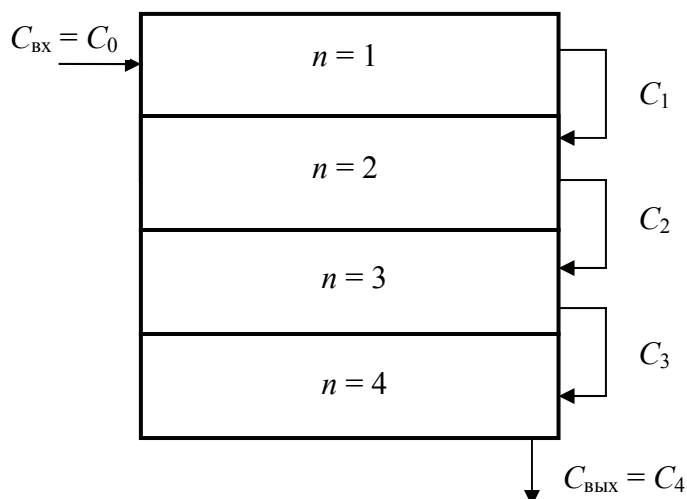


Рис. 4.7. Схема описания аппарата в приближении ячейечной модели

В рамках этой комбинированной модели можно описывать отдельный реактор, представляя его в виде набора ячеек (зон перемешивания).

Использование ячеечной модели изучается в рамках лабораторной работы № 4 на тему «Моделирование гидродинамической структуры однофазного технологического потока в аппарате насадочного типа». В данной работе на основании заданной функции отклика определяются параметры ОДМ и по значению критерия Пекле определяют число ячеек для соответствующей ячеечной модели. Рассчитанное число ячеек обычно является нецелочисленным, поэтому расчеты по ЯМ проводят для двух значений n . Например, если $n = 3,28$, то проводят расчеты для $n = 3$ и $n = 4$ (рис. 4.8).

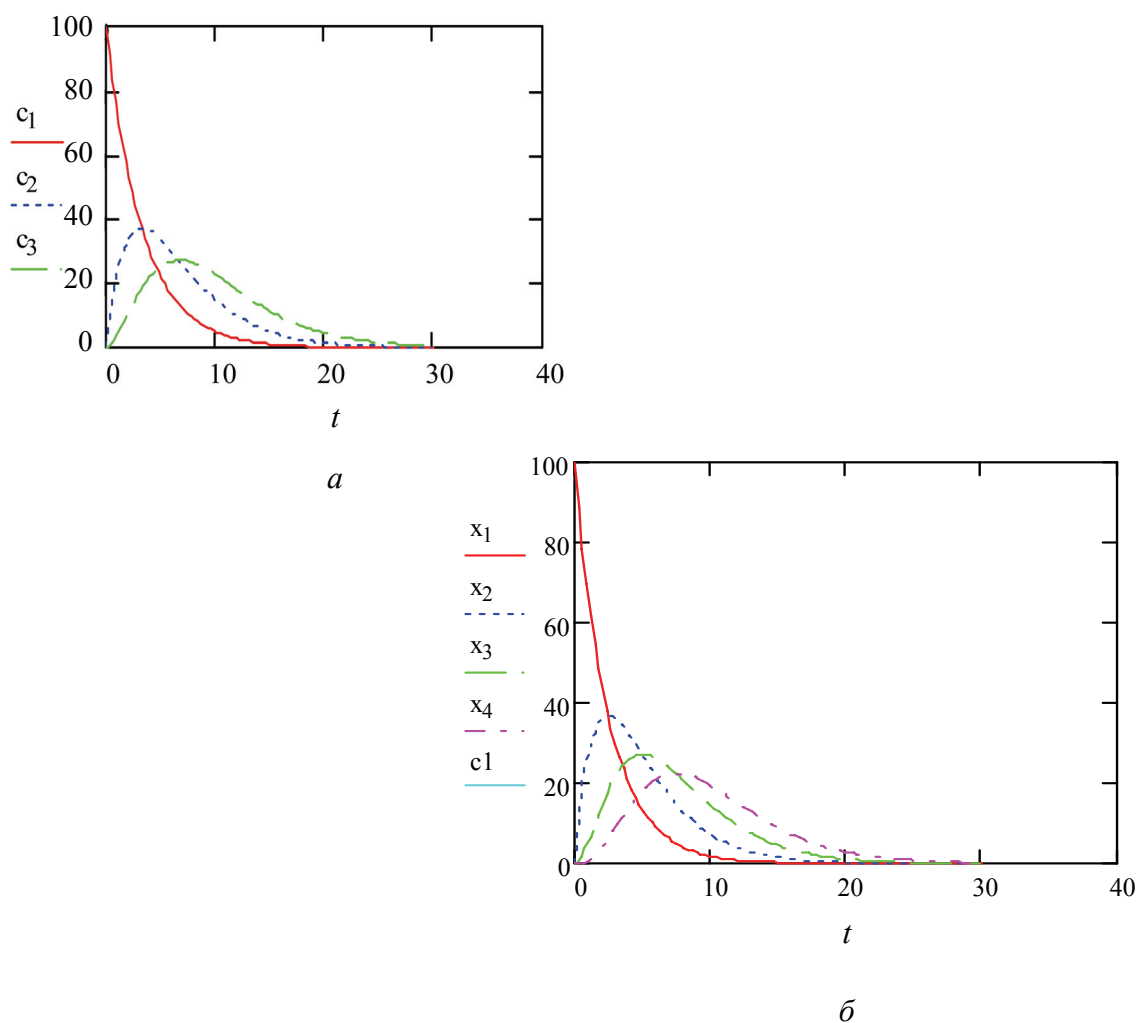


Рис. 4.8. Листинги расчетных функций отклика для отдельных ячеек в рамках ячеечной модели при $n = 3$ (*a*) и $n = 4$ (*б*)

В данной работе адекватность модели оценивается графически при наложении результатов расчета выходной концентрации для последней ячейки (например, $C_3 = f(t)$ при $n = 3$ или $C_4 = f(t)$ при $n = 4$) и экспериментального отклика системы, заданного изначально $C_{\text{вых}} = f(t)$.

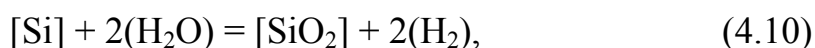
При корректных расчетах более адекватным, то есть максимально перекрывающимся с экспериментальным откликом, должен быть случай, где целое число ячеек ближе к точному числу. В приведенном примере более достоверной должна получиться модель с меньшим числом ячеек, то есть в случае $n = 3$.

В производствах изделий электронной техники используются многокомпонентные, в том числе гетерогенные системы и процессы, что существенно затрудняет моделирование гидродинамической структуры потока.

4.3. Моделирование теплообменных процессов (лекции 12–13)

Под теплообменом понимают самопроизвольный процесс обмена некоторым количеством теплоты между объектами с участием отдельных частиц, сред, потоков и других систем. Движущей силой, определяющей интенсивность и направление теплообмена, является градиент температур dT/dx , который присутствует практически в любой реальной системе. Теплообмен происходит в направлении уменьшения температуры. Различают контактные (*конвекция* (естественная и вынужденная), *теплопроводность*) и безконтактный (лучистый или *излучением*) механизмы теплообмена. Их реализация зависит от агрегатного состояния потока, абсолютной температуры, режимов движения и других факторов. В частности, для жидких и газообразных сред при невысоких температурах и турбулентном режиме движения преобладает конвективный теплообмен, который сопровождается массопереносом. В твердых телах или ламинарных жидких и газовых средах доминирует перенос тепла посредством теплопроводности без переноса вещества. Лучистый механизм теплообмена преобладает при высоких температурах свыше 500–600 °С. Наиболее мощным является конвективный механизм. В реальных аппаратах чаще наблюдается комбинированный механизм теплообмена.

Например, в кварцевом реакторе пирогенного окисления кремниевых пластин (рис. 4.9), протекающего в соответствии с уравнением (4.10)



при температуре 900 °С наблюдаются все виды теплообмена: теплопроводность по стенке реактора и футеровке, конвекция между стенкой, пластинами и газовой реакционной средой, а также лучистый обмен между нагревателями и газовой средой.

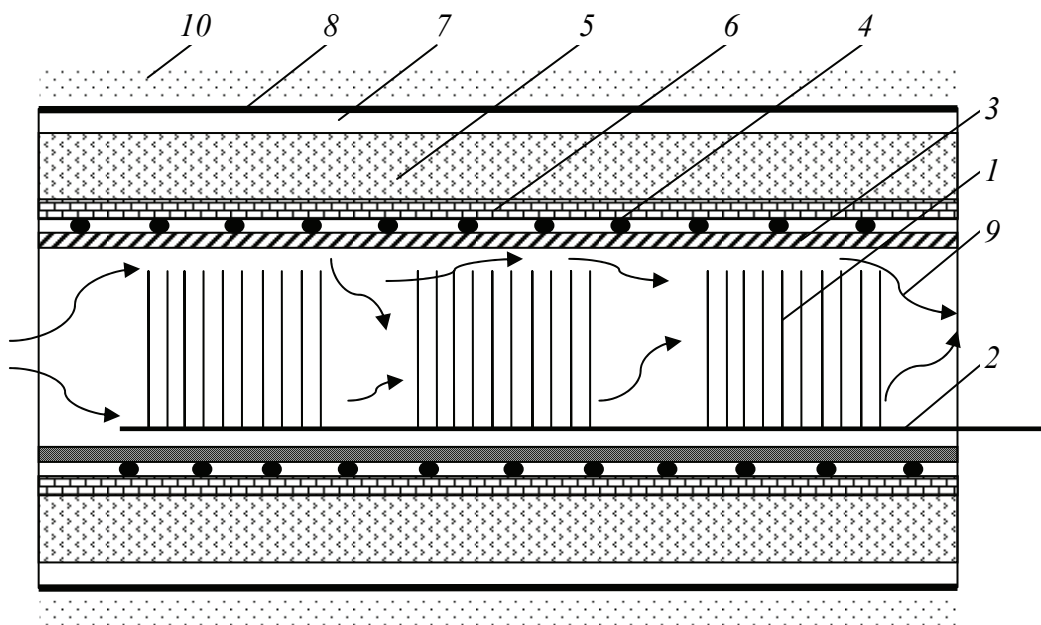


Рис. 4.9. Схема зоны трубчатой печи пирогенного окисления кремниевых пластин:

- 1 – кремниевые пластины; 2 – кварцевая лодочка;
 3 – стенка реактора; 4 – проволоочный металлический нагреватель;
 5, 6 – двухслойная футеровка печи; 7 – воздушный зазор; 8 – стенка корпуса;
 9 – технологический газовый поток; 10 – окружающая среда

При рассмотрении теплообменных процессов в технологических аппаратах выделяют процессы: *теплопередачи* тепла от горячего тела к холодному через стенку, а также *теплоотдачи* тепла от горячего тела к холодной среде или наоборот. Для описания теплообмена используют:

1) характеристики *тепловых потоков*:

– количество тепла Q , Дж;

– мощность теплового потока q , Вт = $\frac{\text{Дж}}{\text{с}}$;

– удельный тепловой поток $q_s = \frac{Q}{tS}$, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$;

2) характеристики *материалов*:

– изобарная теплоемкость c_p , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

– коэффициент теплопроводности λ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$;

3) геометрические характеристики *аппаратов*:

– площадь теплообмена F , м^2 ;

– толщина слоев δ , м;

4) характеристики *теплообменных процессов*:

– коэффициент теплоотдачи от стенки с температурой $T_{\text{ст}}$ к среде с температурой $T_{\text{ср}}$:

$$\alpha = \frac{Q}{F(T_{\text{ст}} - T_{\text{ср}})}, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\cdot\text{К}}; \quad (4.11)$$

– коэффициент теплопередачи от среды 1 к среде 2 через, например, одну стенку толщиной δ из материала с теплопроводностью λ :

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\cdot\text{К}}. \quad (4.12)$$

При моделировании теплообменных процессов в зависимости от вида используемых уравнений различают моделирование с *интегральным* и *дифференциальным* подходом.

В первом случае для расчетов используются алгебраические уравнения, описывающие, например:

а) количество тепла, необходимое для нагрева тела массой m до заданной температуры $T = T_0 + \Delta T$:

$$Q = m c_p \Delta T; \quad (4.13)$$

б) поток тепла, передающийся через поверхность теплообмена:

$$q = K_T F \Delta T. \quad (4.14)$$

При моделировании теплообменных процессов с использованием *дифференциального* подхода выбор уравнений предполагает предпочтение определенного механизма теплообмена, наиболее интенсивным из которых является конвективный теплообмен. Для описания конвективного теплообмена используется 4 основных дифференциальных уравнения, которые отражают закономерности теплопроводности, теплоотдачи, движения и сплошности для данной теплообменной системы. Эта система уравнений дополняется условиями однозначности в виде геометрических, физических, граничных и временных условий. Таким образом, замкнутая (число уравнений равно числу неизвестных)

физико-химическая модель теплообменных процессов при доминировании конвективного механизма может включать следующие дифференциальные уравнения:

1) уравнение теплопроводности (Фурье – Кирхгофа):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (4.15)$$

где ρ – плотность среды, кг/м³;

2) уравнение теплоотдачи:

$$\alpha = \frac{\lambda}{(T_{ст} - T_{ср})} \text{grad } T, \quad (4.16)$$

где $\text{grad } T$ – градиент теплового поля в среде, К/м;

3) уравнение движения Навье – Стокса, которое выводится на основании второго закона Ньютона и для случая несжимаемой вязкой жидкости в проекции на ось x (аналогично для y и z) имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u_x}{\partial t} + \rho \left(u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \\ = \rho g_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right), \end{aligned} \quad (4.17)$$

где g_x – ускорение движения в направлении x , м²/с; P – давление, Па; μ – коэффициент вязкости среды, Па·с;

4) уравнение сплошности среды, которое выводится на основании закона сохранения массы:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} = 0 \quad (4.18)$$

В виду математической сложности аналитического описания реальных теплообменных процессов на практике более широко используется интегральный подход моделирования с использованием алгебраических уравнений типа (4.11)–(4.14), которые применяются для составления балансовых математических выражений вида $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$. При этом различают 2 вида расчетных исследований:

– *проектный* расчет, преследующий целью определение геометрических параметров теплообменной системы, например расчет площади теплообмена F по известным данным о температурах теплообменивающихся сред $T_1^{\text{ВХ}}$, $T_1^{\text{ВЫХ}}$, $T_2^{\text{ВХ}}$, $T_2^{\text{ВЫХ}}$ (рис. 4.10);

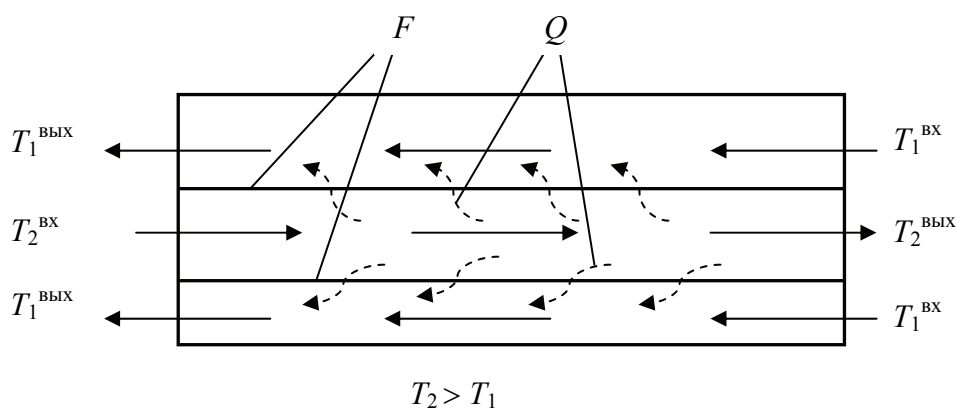


Рис. 4.10. Схема теплообмена в аппарате типа «труба в трубе» при противоточном движении потоков

– *проверочный* расчет, преследующий целью определение выходных температур теплообменивающихся сред $T_1^{\text{ВЫХ}}$, $T_2^{\text{ВЫХ}}$ при известных геометрических параметрах теплообменной системы, например площади теплообмена F , значениях температур на входе в аппарат $T_1^{\text{ВХ}}$, $T_2^{\text{ВХ}}$.

Проведение даже таких несложных математических расчетов проводится с введением ряда допущений, например о стационарности процесса теплообмена, о температурной независимости коэффициента теплоотдачи, об отсутствии фазовых превращений и потерь в окружающую среду, о схеме движения потоков и других.

Для производств материалов и изделий электронной техники характерными примерами аппаратов, в которых ключевую роль играют теплообменные процессы, являются печи и реакторы, работающие при повышенной температуре, среди которых фторопластовые ванны химической обработки (30–180 °С), трубчатые кварцевые реакторы газофазных процессов формирования пленок на полупроводниковых пластинах (200–1250 °С), камерные и туннельные печи для спекания заготовок керамических магнитных изделий (1000–1300 °С).

Большинство таких тепловых аппаратов основано на использовании резистивного вида нагрева, когда тепло выделяется при прохождении электрического тока через нагреватель, изготовленный из материала с повышенным удельным электросопротивлением. В соответствии с законом Джоуля – Ленца это тепло определяется выражением

$$Q = IUt = IR^2t, \quad (4.19)$$

где I – сила тока в нагревателе, А; U – напряжение, подаваемое на нагреватель, В; t – продолжительность нагрева, с; R – электросопротивление нагревателя, Ом.

Расчет реальных аппаратов предполагает приближение о доминирующем механизме теплообмена. Аппараты и реакторы резистивного типа в зависимости от объекта, в котором происходит выделение джоулева тепла, разделяют на печи *прямого* действия, в которых ток пропускается через нагреваемый объект, и печи *косвенного* действия, где ток пропускается через нагревательный элемент, который греет рабочую среду и объекты, находящиеся в ней.

Таблица 4.1

Классификация и примеры теплообменных процессов в резистивных печах

Электropечи прямого нагрева	Электropечи косвенного нагрева
Выделение тепла в нагреваемом объекте (электropечи для восстановления кремнийсодержащих хлорпроизводных при получении высокочистого поликристаллического кремния на кремниевых стержнях, через которые пропускают электрический ток, при температуре 1200–1300 °С по уравнению $(\text{SiHCl}_3) + (\text{H}_2) = [\text{Si}] + 3(\text{HCl})$)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Передача тепла излучением (вакуумные ростовые камеры получения слитков кремния). 2. Передача избирательным ИК-излучением (ИК-сушилки для сушки слоя фоторезиста). 3. Передача излучением с конвекцией (средне- и высокотемпературные печи ($T > 700$ °С), например диффузионные печи для легирования кремниевых пластин). 4. Передача конвекцией с излучением (более низкотемпературные печи ($T < 700$ °С), например реакторы для осаждения легкоплавких стекол). 5. Передача конвекцией с теплопроводностью (аппараты с конденсированными средами, в стационарном состоянии, без перемешивания, например ванны для химической обработки)

Моделированию теплообменных процессов, связанных с производством изделий электроники, посвящена лабораторная работа № 5 на тему «Моделирование теплообменных процессов с использованием детерминированной алгебраической модели на примере проектирования многослойной футеровки электropечи заданного технологического процесса».

Объектами моделирования в данной работе могут выступать средне- и высокотемпературные печи с различной конструкцией стенок: плоской (печи керамического производства) и цилиндрической (реакторы для обработки кремниевых пластин). Нюансы расчетов приведены в учебно-методических пособиях по оборудованию, а также по курсовому и дипломному проектированию. Здесь в качестве примера мы обсудим некоторые моменты, связанные с расчетом

футеровки камерной печи для отжига заготовок керамических ферритовых сердечников (рис. 4.11), упрощенная технологическая схема производства которых представлена на рис. 1.2.

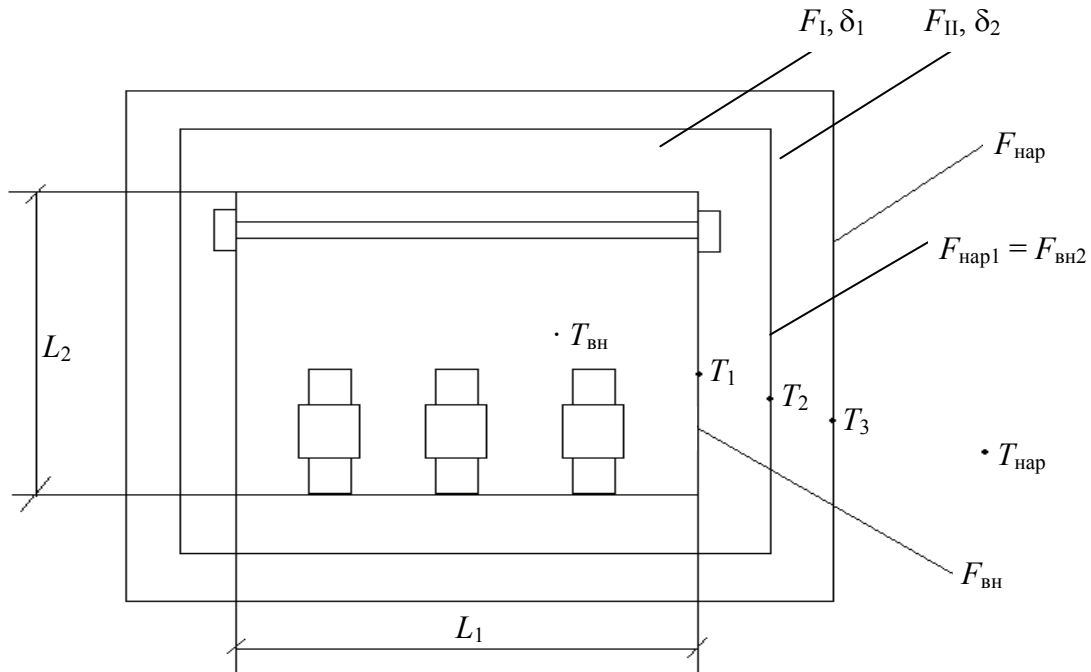


Рис. 4.11. Схема двухслойной футеровки камерной печи для отжига заготовок керамических изделий

Основным уравнением физико-химической модели в данном случае является выражение для расчета потока тепловых потерь q_{ϕ} посредством теплопередачи через многослойную футеровку, которое для случая двухслойной теплоизоляции (рис. 4.11) имеет вид (4.20), вытекающий из формулы (4.14) с использованием принятых обозначений (с. 58, 59):

$$q_{\phi} = \frac{T_{\text{вн}} - T_{\text{нар}}}{\frac{1}{\alpha_{\text{вн}} F_{\text{вн}}} + \frac{\delta_1}{\lambda_1 F_I} + \frac{\delta_2}{\lambda_2 F_{II}} + \frac{1}{\alpha_{\text{нар}} F_{\text{нар}}}}, \quad (4.20)$$

где $T_{\text{вн}}$, $T_{\text{нар}}$ – температура сред внутри и снаружи футеровки, К; $F_{\text{вн}}$, $F_{\text{нар}}$ – площади внутренней и наружной поверхности стенок футеровки, F_I , F_{II} – усредненные площади слоев футеровки, которые определяют как среднее геометрическое между поверхностями, образующими данный слой, например $F_I = \sqrt{F_{\text{вн}1} F_{\text{нар}1}}$.

При выполнении лабораторной работы по формулам, вытекающим из выражения (4.20), с учетом заданной рабочей температуры процесса $T_{\text{раб}} = T_{\text{вн}}$ и температуры окружающей среды $T_{\text{нар}} = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ рассчитываются температуры на отдельных поверхностях в исследуемой теплообменной системе T_i (рис. 4.11) и сравниваются с изначально заданными значениями. Расчет проводится для случаев двух- и трехслойной футеровки при варьировании материалов теплоизоляции. Ключевым требованием расчета является обеспечение безопасной температуры на внешней стенке футеровки, составляющей $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты расчетов сводятся в итоговую таблицу (табл. 4.2 на примере расчета камеры сушки кремниевых пластин при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$), где отражается вывод по достижению поставленной цели в каждом расчете. Полученные результаты расчетов показывают, что установленному требованию безопасности удовлетворяют первый и второй варианты футеровок, где температура внешней поверхности теплоизоляции не превышает $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. С точки зрения затрат на футеровку предпочтителен второй вариант, где общая толщина теплоизоляции составляет 17 см .

Таблица 4.2

Результаты моделирования многослойной футеровки сушильной камеры

Материал футеровки	Толщина слоев δ , см	Температура, $^{\circ}\text{C}$ заданная/рассчитанная						Потери $q_{\text{ф}}$, Вт	Анализ
		$T_{\text{раб}}$	T_1	T_2	T_3	T_4	$T_{\text{нар}}$		
1) асбест	4								+ $T_4 < 50^{\circ}$
2) ньювель	9	180/–	175/158	100/102	60/40	50/22	20/–	64,3	
3) асбовермикулит	10								
1) ньювель	4								+ $T_3 < 50^{\circ}$
2) асбовермикулит	13	180/–	175/170	100/102	50/44	–	20/–	90,9	
1) асбест	0,5								– $T_3 > 50^{\circ}$
2) ньювель	13	180/–	175/171	100/62	50/55	–	20/–	62,3	

4.4. Моделирование массообменных процессов (лекция 14)

Под *массообменом* понимают процесс переноса вещества из одной фазы в другую через границу раздела фаз. Промышленными примерами массообменных процессов являются, например, процессы на границе:

– жидкое – твердое (кристаллизация, адсорбция);

- жидкое – жидкое (экстракция);
- жидкое – газ (абсорбция, испарение, конденсация);
- твердое – газ (сублимация);
- твердое – твердое (спекание).

При описании массообменных процессов следует четко разделять понятия «фаза» и «агрегатное состояние». Как видно из приведенных примеров, не всегда массообменные процессы сопровождаются изменением агрегатного состояния веществ, участвующих в этом процессе.

Основными стадиями массообмена между фазами являются:

1) *подвод* вещества из объема контактирующих фаз к границе раздела между ними;

2) *перенос* вещества через границу раздела фаз;

3) *отвод* вещества от границы раздела в объем контактирующих фаз.

Этапы 1 и 3 реализуются посредством процесса диффузии. Характер диффузии определяется характером движения частиц в контактирующих фазах (рис. 4.12).

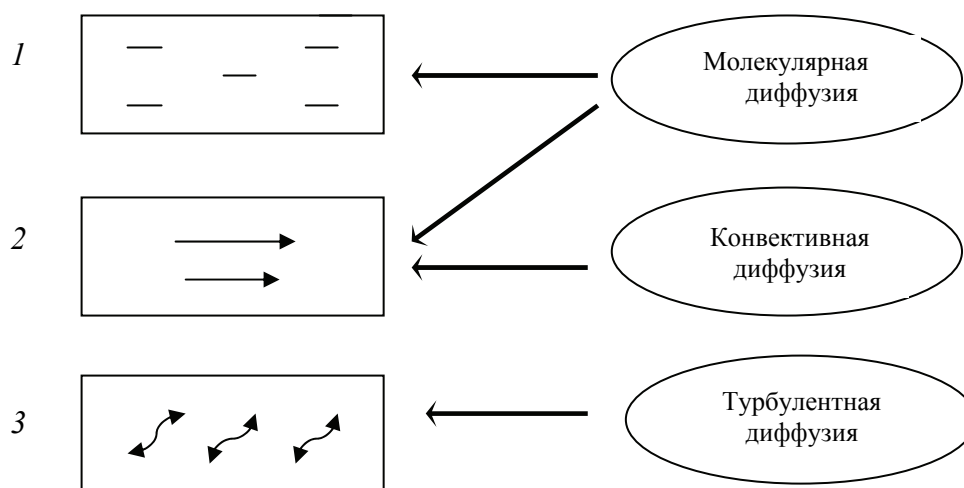


Рис. 4.12. Схема соотношения между характером движения и типом диффузии частиц:

1 – неподвижная среда; 2 – подвижная среда; 3 – турбулентная среда

При описании процессов массообмена по аналогии с процессами теплообмена выделяют понятия массоотдачи (массоперенос в пределах одной фазы) и массопередачи (массоперенос через границу фаз, включающий в том числе и массоотдачу).

Математическое описание переноса вещества через некоторую поверхность F описывается законом Фика и отражает прямую

пропорциональность между потоком i -того вещества J_i и градиентом концентрации этого вещества в направлении уменьшения этого градиента вдоль оси x с учетом соответствующего коэффициента диффузии D_i :

$$J_i = -D_i F \frac{dC_i}{dx}. \quad (4.21)$$

Уравнение, описывающее процесс массоотдачи i -того вещества, происходящий в пределах одной фазы, можно представить в виде

$$W_i = \beta_i F \Delta C_i, \quad (4.22)$$

где W_i – поток вещества, кг/с; β_i – коэффициент массоотдачи, кг/м²·с; ΔC_i – движущая сила процесса массопереноса, которая отражает соотношение между фактической и равновесной концентрацией i -того вещества в массообменной системе. Значение ΔC_i может иметь различную размерность и вычисляться по разным формулам.

Примерами промышленных массообменных процессов в производствах материалов и изделий электронной техники являются процессы выращивания монокристаллов простых и сложных полупроводников. Большую часть современных коммерческих монокристаллов кремния, достигающих в диаметре 450 мм и в длину 1,5 м, выращивают методом Чохральского. Этот метод основан на кристаллизации переохлажденного собственного расплава, вытянутого из объема этого расплава. При моделировании такого процесса необходимо учитывать гидродинамические закономерности перемешивания в расплаве и диффузию частиц в кристалле, особенности тепло- и массообменных процессов, происходящих на фронте кристаллизации, представляющем собой поверхность раздела между кристаллом и расплавом.

В настоящее время разработаны прикладные пакеты программ, позволяющие исследовать и визуализировать процессы роста кристаллов в заданных условиях. В частности, пакет *CGSim (Crystal Growth Simulator)*, используя рассмотренные нами в разделах 4.1, 4.2, 4.3 математические модели, позволяет обычному пользователю компьютера рассчитать параметры теплопереноса в кристаллизационной системе за счет излучения и теплопроводности, подобрать мощность нагревателя по заданной скорости роста кристалла, рассчитать геометрию фронта кристаллизации и скорректировать ее для нескольких положений кристалла, учесть анизотропию роста кристалла. Эта важнейшая для ростовых технологий информация становится доступной в результате генерации расчетной сетки (рис. 4.13) в пределах всей

ростовой системы. Это позволяет проводить локальные подробные расчеты для любой выделенной зоны, что особенно важно для зоны фронта кристаллизации, где закладываются свойства растущего слитка.

В рамках данной учебной дисциплины моделирование массообменных процессов изучается на примере расчетного исследования процесса жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) легированных монокристаллических пленок GaAs, основанной на кристаллизации полупроводника из пересыщенного раствора в расплаве. Для организации процес-

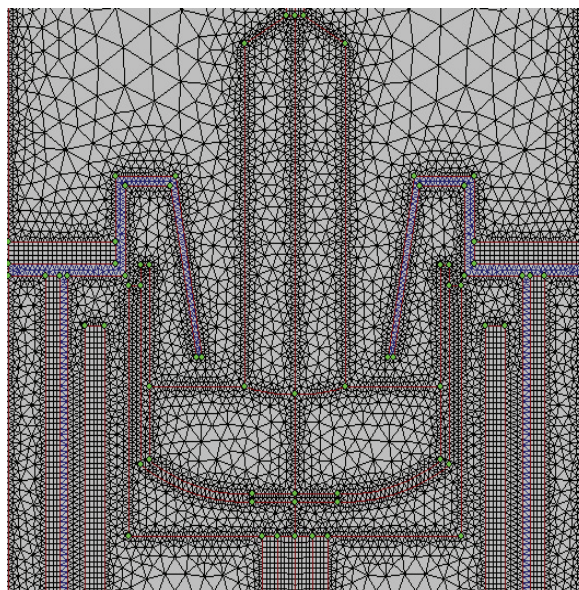


Рис. 4.13. Пример расчетной сетки ростовой системы, полученной в программном пакете CGSim

сов кристаллизации из растворов необходимо оценить наиболее эффективный путь управления процессом в части создания пересыщения в растворе с последующей кристаллизацией. В процессах жидкофазной эпитаксии наиболее эффективным является режим охлаждения исходного насыщенного раствора, при котором даже небольшие изменения температуры обеспечивают необходимое пересыщение в растворе. Процесс кристаллизации включает в себя 3 основных этапа:

1. Молекулярная диффузия растворенного компонента к фронту кристаллизации (диффузия As в расплаве Ga).

2. Кристаллизация путем встраивания атомов Ga и As в решетку материала подложки GaAs.

3. Диффузия компонентов вещества в твердой фазе и отвод теплоты кристаллизации.

При моделировании ЖФЭ принимаются следующие допущения:

- равновесность процесса кристаллизации, то есть при данной температуре состав раствора, примыкающего к подложке, определяется линией ликвидуса, а состав пленки – линией солидуса;

- превышение скорости теплообмена над скоростью массообмена;

- отсутствие диффузионного переноса в твердой фазе;

- приближение сильного разбавления раствора-расплава, означающее отсутствие взаимодействия между компонентами и независимость их потоков.

В общем случае моделирование ЖФЭ может проводиться по 2 направлениям:

1) термодинамический расчет, основу которого составляют уравнения для химического потенциал μ_i компонентов раствора и кристалла:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i, \quad (4.23)$$

где μ_{i0} – стандартный химический потенциал i -того компонента, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль·К; a_i – активность i -того компонента в данной фазе;

2) кинетический расчет концентрационных потоков соответствующих компонентов через фронт кристаллизации на основании гидродинамической модели ОДМ по уравнению (4.7).

При выполнении лабораторной работы № 6 на тему «Моделирование массообменных процессов с интегральным подходом на примере жидкофазной эпитаксии GaAs в варианте тонкослойного осаждения методом Нельсона» проводится расчет условий эпитаксии, позволяющих обеспечить заданное электросопротивление полупроводника в пределах пленки. Метод Нельсона (рис. 4.14) основан на кристаллизации из пересыщенных растворов-расплавов при охлаждении исходного насыщенного раствора от начальной температуры T_{\max} до конечной температуры T_{\min} с некоторой фиксированной скоростью θ , составляющей 0,1–1 К/мин. В работе рассматривается метод кристаллизации из тонких слоев раствора-расплава, при котором удается снизить диффузионные ограничения по скорости осаждения, повысить структурное совершенство растущих пленок, более эффективно организовать управление распределением примеси по толщине пленки. В методе тонкослойной жидкофазной эпитаксии должно соблюдаться условие снятия диффузионных ограничений:

$$\frac{D_i t}{h_{\text{сл}}^2} < 1, \quad (4.24)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -того компонента в растворе-расплаве, м²/с; t – продолжительность роста пленки, с; $h_{\text{сл}}$ – высота слоя раствора-расплава, м.

Минимальную высоту слоя раствора-расплава исходя из заданной толщины пленки h_{\max} и соответствующей массы растворителя рассчитывают по выражению (4.25), что предполагает задание рабочих точек ликвидуса соответствующей системы, например двухкомпонентной системы Ga – As (рис. 4.15).

$$h_{\max} = \frac{m_{\text{р-ля}} M_{\text{в-ва}}}{\rho_{\text{в-ва}} M_{\text{р-ля}} S_{\text{подл}}} \left(\frac{x_{\max}}{1 - 2x_{\max}} - \frac{x_{\min}}{1 - 2x_{\min}} \right), \quad (4.25)$$

где $m_{\text{р-ля}}$, $M_{\text{р-ля}}$ – фактическая и молярная масса растворителя в растворе-расплаве, г и г/моль соответственно; $M_{\text{в-ва}}$, $\rho_{\text{в-ва}}$ – молярная масса и плотность вещества эпитаксиальной пленки, г/моль и г/см³ соответственно, $S_{\text{подл}}$ – площадь поверхности роста или площадь подложки, см²; x_{\max} и x_{\min} – равновесная растворимость компонента пленки в растворителе, мол. доли.

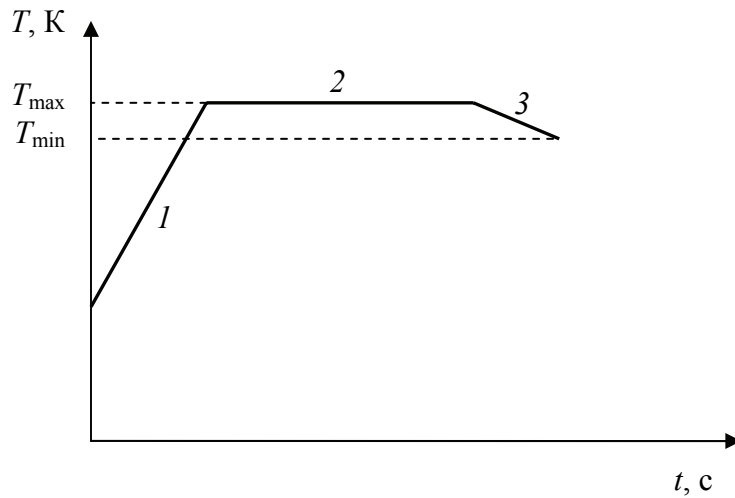


Рис. 4.14. Температурная кривая основных этапов жидкофазной эпитаксии по методу Нельсона

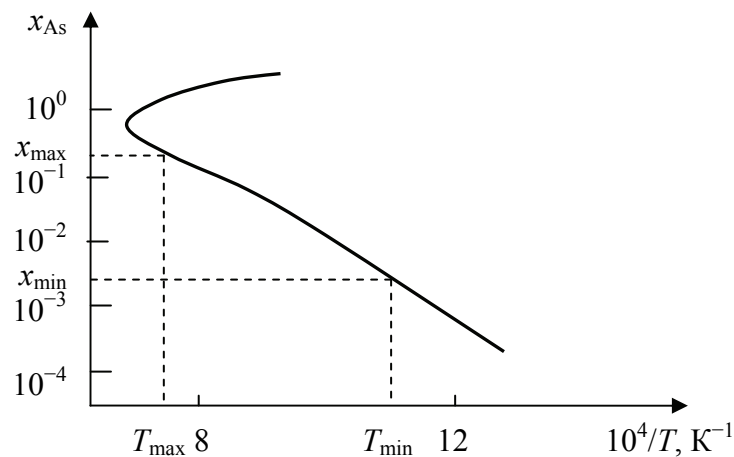


Рис. 4.15. Фрагмент ликвидуса фазовой диаграммы системы Ga – As

При выполнении условия (4.24) можно переходить к расчету точного времени осаждения и соответственно скорости роста пленки. Увеличение толщины эпитаксиальной пленки h в методе тонкослойного осаждения в зависимости от времени роста t (рис. 4.16) описывается алгебраическим уравнением вида

$$h(t) = \frac{1}{C_{\text{р-ля}}^0} \frac{\theta}{\alpha} h_{\text{сл}} \left(t - \frac{h_{\text{сл}}^2}{3D_i} \right), \quad (4.26)$$

где $C_{\text{р-ля}}^0$ – исходное содержание растворителя в растворе-расплаве, ат. %; θ – скорость охлаждения раствора-расплава, К/с; α – крутизна ликвидуса фазовой диаграммы соответствующей двухкомпонентной системы растворитель – растворенное вещество, К/ат. %.

В рассматриваемом примере эпитаксии пленки арсенида галлия толщиной 7 мкм продолжительность осаждения составила около 560 с (рис. 4.16). Основной задачей данной работы является расчет концентрационных профилей распределения примеси по толщине пленки $C_T = f(x)$ по уравнению (4.27):

$$C_T = \left[\left(K_0 - \frac{\beta \theta h_{\text{сл}}^2}{3D_i} \right) C_{\text{ж}} - \frac{\alpha \beta C_{\text{р-ля}} C_{\text{ж}}}{h_{\text{сл}}} x \right] \exp \left(\begin{array}{l} -\frac{1}{h_{\text{сл}}} K_0 x + \frac{\beta \theta h_{\text{сл}}}{3D_i} x + \\ + \frac{\alpha \beta C_{\text{р-ля}}}{2h_{\text{сл}}^2} x^2 \end{array} \right), \quad (4.27)$$

где K_0 – исходный коэффициент распределения активной примеси при T_{max} ; β – крутизна температурной зависимости коэффициента распределения примеси, K^{-1} ; $C_{\text{ж}}$ – концентрация примеси в исходном растворе-расплаве, см^{-3} .

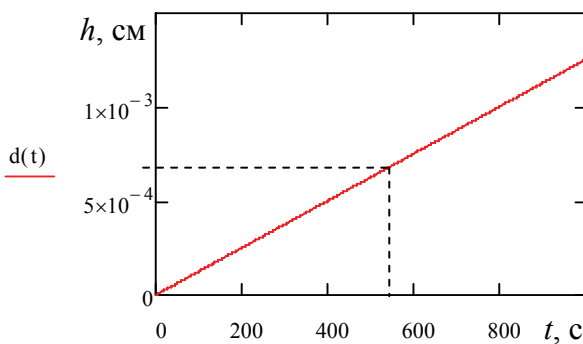


Рис. 4.16. Листинг зависимости толщины пленки, полученной тонкослойной жидкофазной эпитаксией, от времени осаждения

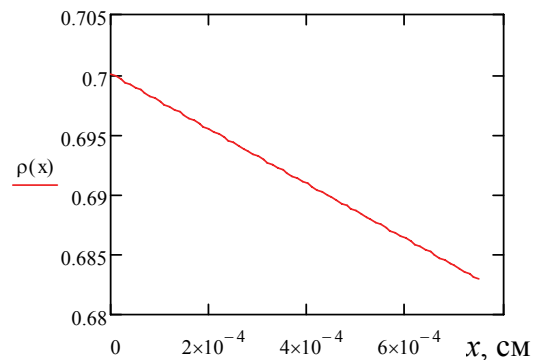


Рис. 4.17. Листинг профиля распределения электросопротивления пленки по ее толщине

В примере рассчитанный профиль распределения активной примеси по толщине пленки (рис. 4.17) показывает, что в данном случае при эпитаксии с выбранными параметрами удельное электросопротивление материала в пределах пленки толщиной 7 мкм не выходит за пределы установленного допуска $\pm 10\%$, то есть $0,7 \pm 0,07$ Ом·см.

4.5 Моделирование химических превращений (лекции 15–16)

Под *химическим превращением* понимают процесс взаимодействия частиц (атомов, ионов, молекул) определенных веществ, в результате которого происходит образование новых веществ. В реальных производственных процессах бывает затруднительно разграничить физические процессы и химические превращения, которые одновременно протекают в аппарате и соответственно влияют на результат. Например, технология диффузионного легирования полупроводниковых пластин основана на физическом процессе термостимулированной диффузии электроактивной примеси в кристалле полупроводника. Этот процесс описывается соответствующими уравнениями в приближении модели диффузии из неограниченного источника на этапе загонки примеси (рис. 4.18, а) и модели диффузии из ограниченного источника на этапе разгонки примеси (рис. 4.18, б).

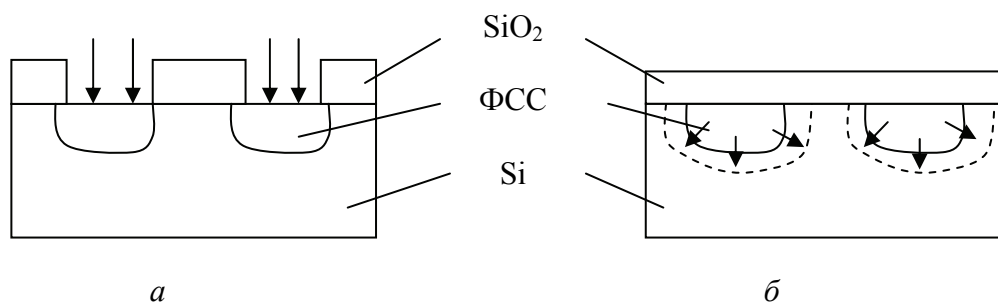


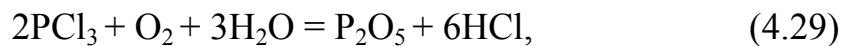
Рис. 4.18. Основные этапы технологии диффузионного легирования:
а – загонка; б – разгонка

В случае компенсационного легирования глубина залегания диффундирующей примеси x может быть определена по уравнению (4.28):

$$x = 2 \sqrt{D_{\text{пр}} t \ln \frac{N}{N_{\text{под}}}}, \quad (4.28)$$

где $D_{\text{пр}}$ – коэффициент диффузии примеси в данном материале при соответствующей температуре, $\text{м}^2/\text{с}$; t – продолжительность диффузии, с; N , $N_{\text{под}}$ – концентрация примеси в легированной области и подложке соответственно, м^{-3} .

На практике этот на первый взгляд однозначно физический процесс протекает через ряд химических превращений. Например, при формировании областей кремния n -типа для реализации технологии диффузионного легирования в качестве диффузанта, то есть источника примеси, используется хлорид фосфора PCl_3 , который вступает в реакции (4.29) и (4.30), превращается в атомарный фосфор и далее диффузионно распределяется по полупроводнику.



Прежде чем обсуждать методы математического описания химических превращений, уместно вспомнить классификацию этих процессов. По фазовому состоянию химические системы делятся на *гомогенные* (однофазные) и *гетерогенные* (многофазные). Технологические процессы производства материалов и изделий электронной техники в большей части представлены гетерогенными реакциями, математическое описание которых представляет более сложную задачу.

С точки зрения механизма протекания химические реакции делятся на *простые* (одностадийные) и *сложные* (многостадийные) процессы. Среди сложных химических реакций выделяют:

– *последовательные*, например $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D}$;

– *обратимые*, например $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C}$;

– *параллельные*, например $\text{A} \rightarrow \text{B}$;



– *смешанные*, например $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{E}$.



При количественном описании химических процессов разделяют *термодинамические* характеристики, отражающие направление протекания превращения, и *кинетические* показатели, описывающие скорость взаимодействия компонентов. Основным термодинамическим соотношением является выражение (4.31):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (4.31)$$

где ΔG_T^0 – изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы в результате протекания данного химического превращения, Дж/моль; ΔH_T^0 – изменение энтальпии системы, равное тепловому эффекту данной реакции, Дж/моль; ΔS_T^0 – изменение энтропии системы, Дж/моль·К.

Кроме того, в термодинамических расчетах используются выражения, описывающие химические потенциалы соответствующих частиц вида (4.23), а также уравнения для констант равновесия процессов, например уравнение (4.32):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K, \quad (4.32)$$

где K – константа равновесия данного процесса.

При моделировании промышленных процессов, основанных на химических превращениях, областью исследования являются кинетические закономерности и параметры, поскольку расчет проводят для термодинамически возможных при данных условиях реакций. Основным кинетическим показателем является скорость реакции, которая определяется как приращение массы или количества частиц, или их концентрации во времени (на единицу поверхности для гетерогенных реакций):

$$v_{\text{гом}} = \frac{dm}{dt} \sim \frac{dn}{dt} \sim \frac{dC}{dt}; \quad (4.33)$$

$$v_{\text{гетер}} = \frac{dm}{Sdt} \sim \frac{dn}{Sdt} \sim \frac{dC}{Sdt}. \quad (4.34)$$

Среди кинетических уравнений в первую очередь следует упомянуть основной постулат химической кинетики (4.35), который вытекает из закона действующих масс и согласно которому скорость реакции прямо (но не всегда линейно) пропорциональна концентрациям исходных компонентов в химической системе.

$$v = k C_A^{v_1} C_B^{v_2} \dots, \quad (4.35)$$

где k – константа скорости данной реакции в соответствующих порядке реакции единицах измерения; C_A , C_B – концентрации компонентов в химической системе, моль/л; v_1 , v_2 – порядок реакции по веществу А и В соответственно.

Напомним, что в большом числе случаев зависимость скорости реакции от температуры (основного параметра управления технологическими

процессами на практике) определяется температурной зависимостью константы скорости, которая может быть рассчитана по уравнению Аррениуса (4.36):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4.36)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; ΔE – энергия активации процесса химического превращения, Дж/моль.

Можно сказать, что основным видом уравнений для моделирования химических превращений являются покомпонентные кинетические дифференциальные уравнения, представляющие собой зависимость концентрации данного компонента от времени. Вид таких уравнений зависит не только от состава химической системы, но и от порядка реакции, а также от режима движения частиц, реализующегося в данном аппарате. Например, для j -той реакции, протекающей в приближении модели идеального смешения, покомпонентное кинетическое уравнение для i -того компонента имеет вид (4.37):

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^m (\pm \nu_{ji} v_j), \quad (4.37)$$

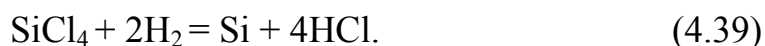
а в приближении модели идеального вытеснения

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{1}{u} \sum_{j=1}^m (\pm \nu_{ji} v_j). \quad (4.38)$$

При моделировании химических аппаратов важно помнить, что они по различным факторам разделяются на реакторы:

- идеального смешения и идеального вытеснения;
- изотермические и неизотермические, включая адиабатические (без теплообмена с окружающей средой) и политропические (присутствует теплообмен с окружающей средой);
- с внешним, внутренним источником тепла или автотеплообменные;
- гомогенные, гетерогенные и гетерогенно-каталитические;
- непрерывные, периодические и полупериодические;
- стационарные и нестационарные (проточные);
- емкостные ($L \approx D$), колонные ($L > D$), трубчатые ($L \gg D$).

Рассмотрим физико-химическое моделирование химического превращения на примере гидридно-хлоридной эпитаксии пленок кремния, которая описывается следующим суммарным уравнением:



Этот пример расчетного исследования выполняется студентами в рамках лабораторной работы № 7 на тему «Моделирование химических превращений с использованием детерминированной модели и дифференциального подхода на примере гидридно-хлоридной эпитаксии Si». В данной работе решается задача определения условий обеспечения заданной разнотолщинности эпитаксиальных пленок Δh в пределах единичной загрузки вертикального эпитаксиального реактора (рис. 4.19), для которого характерен существенный разброс толщины пленок между горизонтальными секциями вертикального подложкодержателя.

При создании математической модели в данном случае принимаются допущения:

- 1) изотермичность и стационарность процесса эпитаксии;
- 2) однородность газовых потоков;
- 3) режим идеального вытеснения в аппарате.

В рамках принятых допущений в качестве основного уравнения модели принимается уравнение материального баланса для соответствующего компонента в приближении гидродинамической модели МИВ, которое имеет вид (4.38). Использование данных уравнений предполагает конкретизацию механизма протекания целевого процесса, который в общем случае включает более 10 стадий с учетом побочных реакций. В работе предлагается ограничиться учетом протекания четырех основных стадий:

- 1) частичного восстановления SiCl_4 :

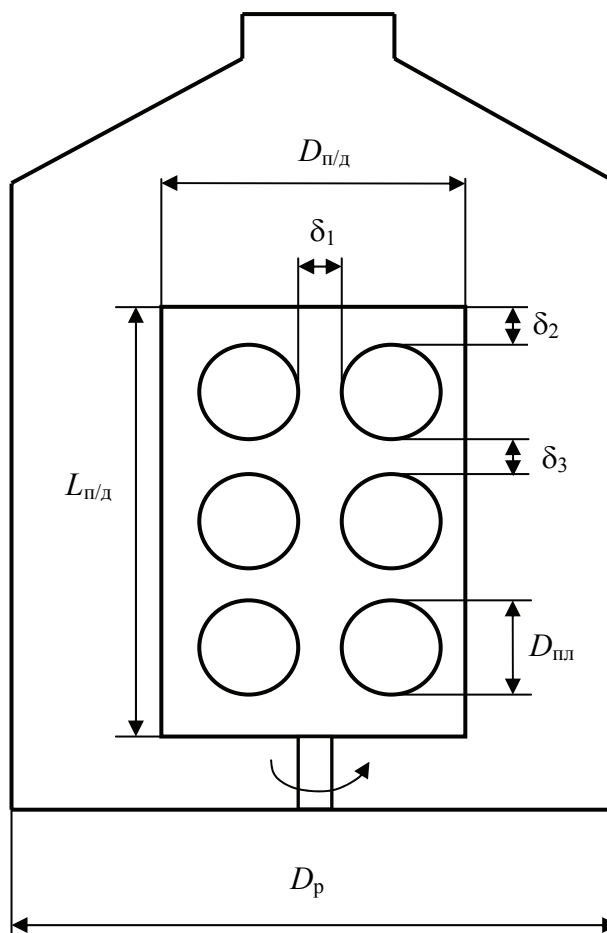


Рис. 4.19. Схема вертикального эпитаксиального реактора

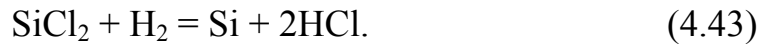
2) диссоциации SiHCl_3 :



3) диспропорционирования SiCl_2 :



4) восстановления SiCl_2 :



Для составления покомпонентных кинетических уравнений удобно воспользоваться интегрированной схемой химических превращений в рамках принятого механизма (рис. 4.20).

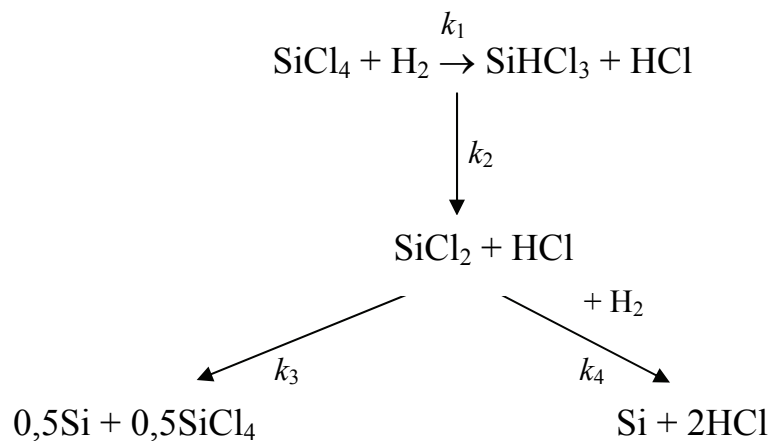


Рис. 4.20. Схема химических превращений в процессе гидридно-хлоридной эпитаксии пленок кремния

В данном случае математическая модель включает шесть покомпонентных кинетических уравнений типа (4.38) по числу веществ, участвующих в реакциях. При этом используется 4 уравнения для скоростей реакций (4.40)–(4.43) вида (4.35). В качестве примера приведем кинетические уравнения для SiCl_2 и Si , которые имеют вид (4.44) и (4.45).

$$\frac{dC_{\text{SiCl}_2}}{dx} = \frac{G}{S_p} (+v_2 - v_3 - v_4), \quad (4.44)$$

$$\frac{dC_{\text{Si}}}{dx} = \frac{G}{S_p} (+0,5v_3 + v_4), \quad (4.45)$$

где G – расход газовой смеси через проточный реактор, $\text{м}^3/\text{с}$; S_p – площадь свободного сечения реактора, м^2 ; v_2, v_3, v_4 – скорости соответствующих реакций, рассчитываемых по основному постулату химической кинетики (4.35), который, например, для реакции (4.41) имеет вид уравнения (4.46):

$$v_2 = k_2 C_{\text{SiHCl}_3}. \quad (4.46)$$

При выполнении лабораторной работы № 7 проводится расчет размеров подложкодержателя (длины $L_{\text{п/д}}$ и диаметра $D_{\text{п/д}}$) с учетом заданного диаметра пластин $D_{\text{пл}}$, схемы загрузки (на рис. 4.19 представлена схема загрузки 4×3 , то есть три секции по четыре пластины в каждой), а также технологических зазоров $\delta_1, \delta_2, \delta_3$. Затем рассчитываются покомпонентные концентрационные профили распределения участников рассматриваемых реакций в направлении распространения потока (рис. 4.21), то есть по длине реактора и соответственно подложкодержателя.

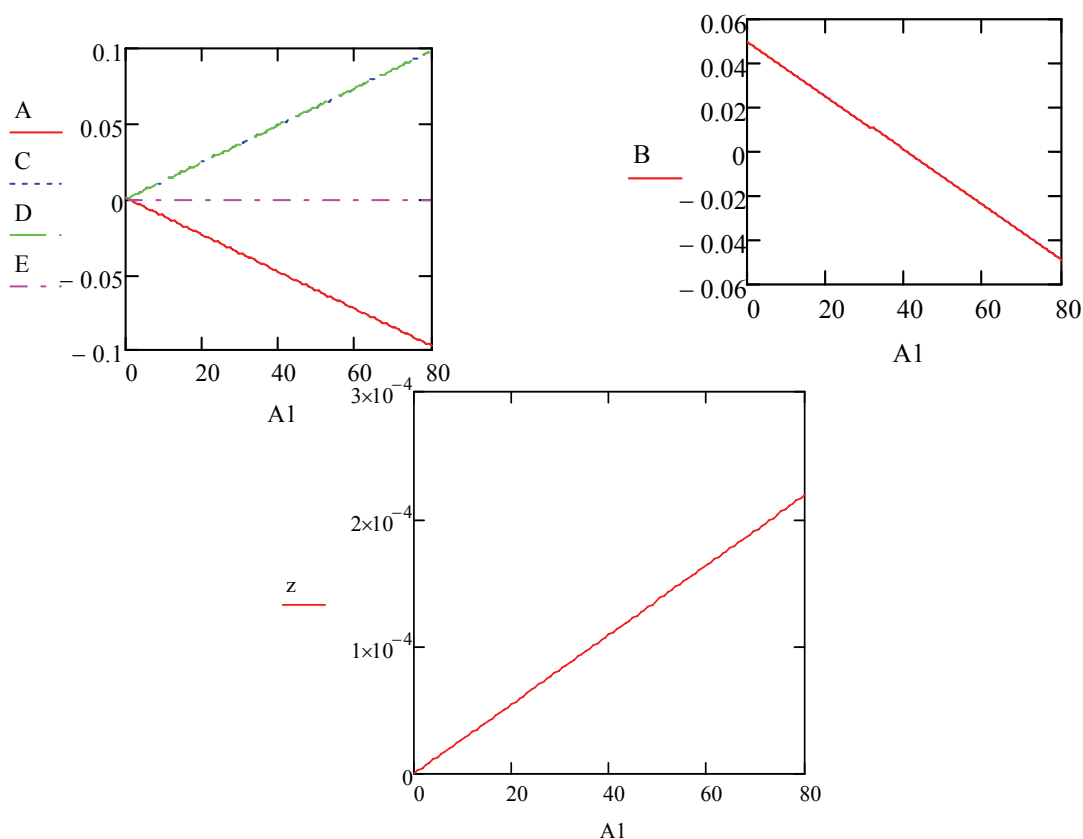


Рис. 4.21. Листинги расчетных концентрационных профилей распределения компонентов газовой смеси вдоль реактора в процессе гидридно-хлоридной эпитаксии кремния

Результатом расчетов является определение толщины эпитаксиальной пленки h_i для каждой секции вертикального подложкодержателя и ее сравнение с заданным значением для оценки выполнения условия

$$h_i \leq h_{\text{ном}} \pm \Delta h. \quad (4.47)$$

В производствах полупроводниковых приборов и интегральных схем значительная доля технологических операций приходится на процессы осаждения пленок, в том числе с помощью эпитаксии, а также на процессы химического жидкофазного травления полупроводниковых подложек и пленок на их поверхности (аморфных диэлектрических пленок SiO_2 , Si_3N_4 , легкоплавких стекол, поликристаллического Si, металлических пленок Al, Ti, V, Pt и др.).

Механизм процесса травления включает пять основных стадий:

1. Перенос молекул или ионов травителя из объема раствора к поверхности полупроводника. После погружения пластины полупроводника в раствор вблизи ее поверхности за счет интенсивной реакции образуется так называемый диффузионный слой δ , обедненный молекулами травителя, что приводит к возникновению градиента концентрации молекул травителя и формированию диффузионного потока этих молекул к поверхности полупроводника.

2. Адсорбция молекул или ионов травителя на поверхности полупроводника. Данный процесс контакта частиц с пластиной может представлять либо химическую адсорбцию (хемосорбцию), либо физическую адсорбцию. В первом случае между молекулами травителя и поверхностными атомами полупроводника возникают ионные или ковалентные связи. Во втором случае молекулы травителя удерживаются на поверхности слабыми силами межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Соответственно, энергия активации адсорбции при хемосорбции оказывается существенно больше, чем при физической адсорбции.

3. Кинетическая или собственно химическая стадия процесса. На этой стадии в результате химических превращений частиц травителя с поверхностными атомами обрабатываемой пластины происходит разрыв химических связей и переход продуктов в раствор. Механизмы этих реакций зависят от материала пластины, состава травителя, условий травления и часто сопровождаются окислением атомов.

4. Десорбция продуктов реакции. В результате протекания химических реакций на поверхности полупроводника накапливаются про-

дукты реакции, которые могут быть физически или химически связаны с поверхностью. Для того чтобы удалить их из зоны травления и перевести в раствор, необходимо разорвать адсорбционные связи, что и происходит на данной стадии.

5. Удаление продуктов реакции от поверхности полупроводника в объем раствора. В результате перехода растворенного материала в жидкую фазу вблизи поверхности полупроводника на расстоянии δ накапливаются продукты реакции, концентрация которых существенно превышает их концентрацию в объеме раствора. В результате возникает диффузионный поток молекул вещества, пропорциональный градиенту концентрации образующихся частиц.

Таким образом, весь процесс травления состоит из двух диффузионных, двух сорбционных и одной кинетической стадий. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Чаще скорость травления ограничивается либо диффузией компонентов травителя или продуктов реакции в растворе, либо скоростью химической реакции на поверхности пластины.

Поскольку диффузионная константа для жидкой фазы является изотропной, то независимость от кристаллографической ориентации и дефектности границы обеспечивает достаточно гладкую зеркально-полированную поверхность пластины. Если лимитирующей стадией травления является кинетическая стадия, то общая скорость процесса травления $v_{\text{тр}}$ будет примерно равна скорости химической реакции на поверхности, которая определяется уравнением

$$v_{\text{тр}} = k_{\text{тр}} N_s \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4.48)$$

где $k_{\text{тр}}$ – константа скорости химической реакции на поверхности, с^{-1} ; N_s – концентрация молекул травителя на обрабатываемой поверхности, см^{-3} ; ΔE – энергия активации химической реакции, Дж; T – температура в зоне реакции, К.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ (лекция 17)

Как мы уже упоминали в разделе 1, под химико-технологической системой понимают *совокупность ХТП* (или технологических аппаратов), взаимосвязанных технологическими (материальными и/или энергетическими) *потоками*, функционирующую как единое *целое* с целью выпуска заданной *продукции*.

Моделирование ХТС осуществляется в рамках представлений системного анализа с соблюдением принципов иерархичности, иерархической подчиненности и комплексности. Такой подход предполагает введение и комплексный учет приоритетов в структуре ХТС. Конечной целью является оптимизация выпуска заданной продукции, а не отдельных технологических операций.

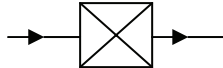
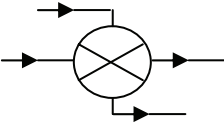
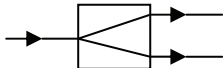
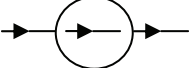
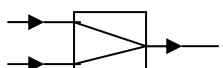


При моделировании ХТС необходимо учитывать ее свойства:

- *управляемость* (способность выполнять основную функцию при варьировании некоторых параметров и переменных);
- *чувствительность* (склонность к изменению выходных параметров при изменении управляющих переменных, не являющихся базовыми);
- *эмерджентность* (способность изменять выходные параметры при сохранении набора ХТП и изменении структуры соединительных потоков);
- *стабильность* (постоянство параметров во времени);
- *надежность* (включает работоспособность, безотказность, ремонтпригодность). Поскольку ХТС является сложной системой с большим числом соединительных связей в виде технологических потоков, то для упрощения ее исследования разработаны способы представления ХТС в виде принципиальной технологической, аппаратурно-технологической схемы (например, рис. 1.2) и операторной схемы.

При использовании операторных схем отдельные ХТП отображаются на схеме ХТС с помощью *типовых* технологических *операторов*, которые разделяют на *основные*, выполняющие функцию основной

обработки, и *вспомогательные*, позволяющие повысить эффективность основных процессов. Выделяют 4 основных (химическое превращение, разделение, смешение, массообмен) и 3 вспомогательных (нагрев/охлаждение, сжатие/расширение, изменение агрегатного состояния) оператора (таблица).

Обозначения типовых технологических операторов

Основные		Вспомогательные	
Название	Обозначение	Название	Обозначение
	Химическое превращение		Нагрев/ охлаждение
	Разделение		Сжатие/ расширение
	Смешение		Изменение агрегатного состояния
	Массообмен		

Кроме того, различают 4 основных вида технологических связей между технологическими операторами: последовательную, параллельную, последовательно-обводную, рециркуляционную (рис. 5.1).

В общем случае моделирование ХТС включает 4 процедуры: *синтез, анализ, расчет, оптимизацию*.

Результатом выполнения этих математических исследований являются: топология ХТС; оптимизированные режимы ХТП и связи между ними; конструктивные параметры аппаратов ХТС.

Синтез ХТС может осуществляться различными методами, среди которых можно выделить:

- 1) декомпозиционный метод, основанный на разделении ХТС на подсистемы;
- 2) метод перебора возможных комбинаций ХТП;
- 3) интуитивно-эвристический метод, при котором ХТС составляют на основе экспертных мнений высококвалифицированных специалистов в данной области;
- 4) эволюционный метод, предполагающий последовательную модификацию отдельных процессов и аппаратов в составе ХТС.

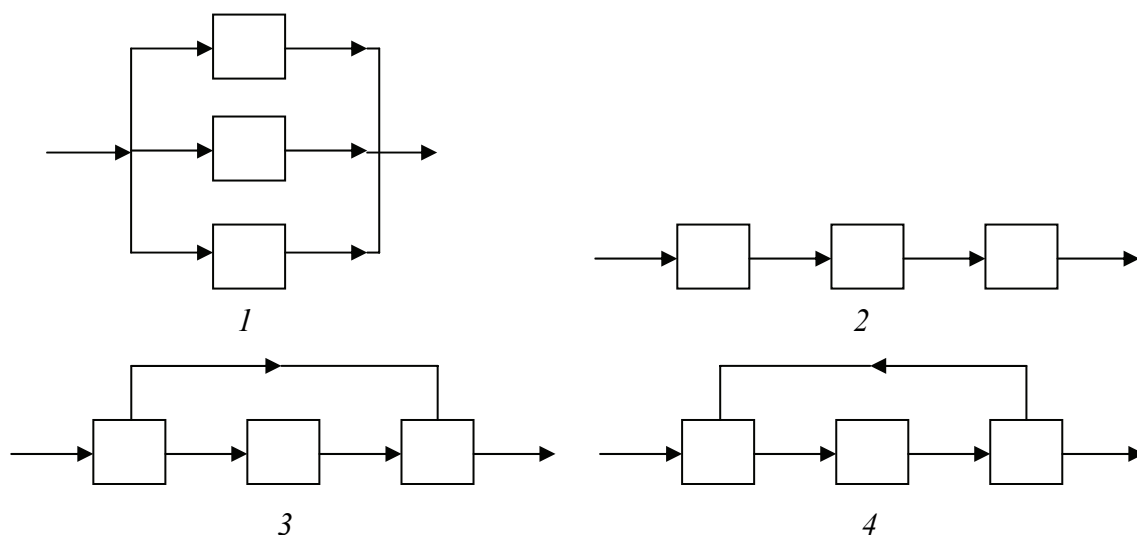


Рис. 5.1. Виды технологических связей между технологическими операторами:
 1 – параллельная; 2 – последовательная;
 3 – последовательно-обводная (байпасная); 4 – рециркуляционная (обратная)

Анализ ХТС проводится на двух уровнях: анализ структуры ХТС и анализ качества функционирования ХТС.

При использовании анализа структуры ХТС важно учитывать классификацию ХТС в зависимости от характера технологических связей между ХТП (рис. 5.2).

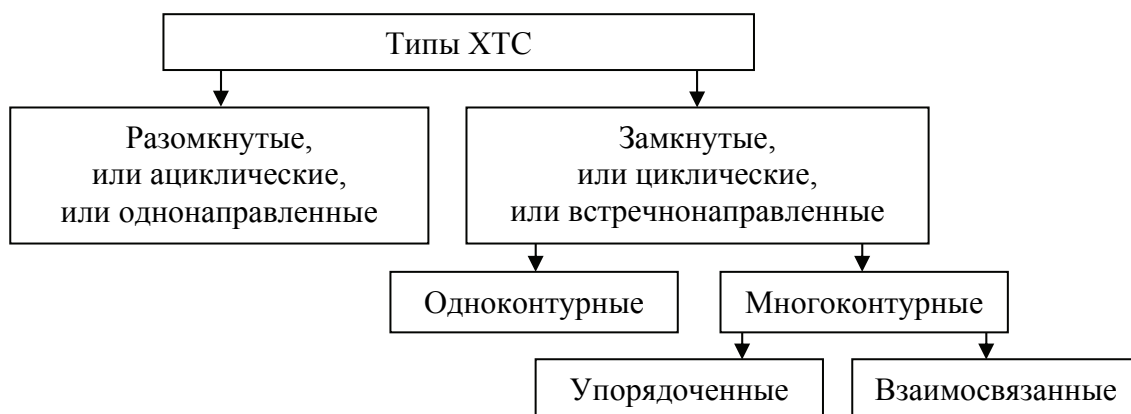


Рис. 5.2. Классификация ХТС в зависимости от характера связи между ХТП

Замкнутые или циклические ХТС включают один или несколько контуров с обратной связью, что существенно усложняет расчет системы, особенно в случаях многоконтурных взаимосвязанных ХТС, когда несколько циклических контуров замыкаются на один аппарат (рис. 5.3, б).

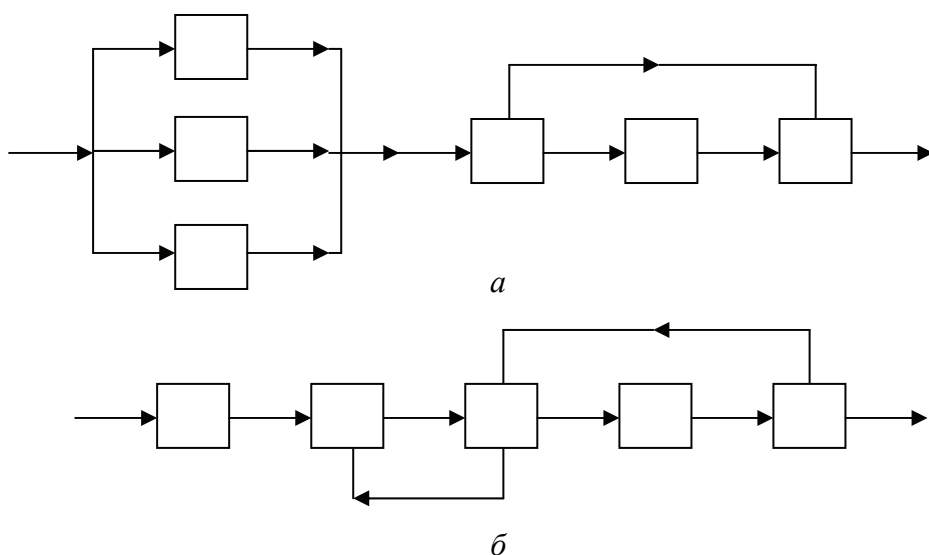


Рис. 5.3. Примеры разомкнутой (а) и замкнутой многоконтурной взаимосвязанной (б) химико-технологических систем

В связи с этим анализ циклической ХТС используется для определения способов замены замкнутой ХТС набором разомкнутых ХТС и порядка расчета этих более простых объектов. Для решения этой задачи широко используется *теория графов*, представляющая собой область конечной математики, которая изучает дискретные структуры, называемые графами. Для анализа ХТС используются химико-технологические потоковые графы, которые описывают ХТС как совокупность точек (вершин), соединенных линиями связи.

Анализ ХТС с использованием параметрических потоковых графов (ППГ) включает этапы:

- декомпозиция ХТС на комплексы и контуры;
- идентификация контуров в составе комплексов;
- определение множества разрываемых технологических потоков для преобразования многоконтурного замкнутого ППГ в набор одноконтурных разомкнутых ППГ;
- упорядочение набора разомкнутых ППГ и определение порядка их расчета.

После выполнения анализа ХТС производится расчет ациклических ХТС с помощью статистических или детерминированных моделей. Последним этапом моделирования ХТС, как и в случае отдельных ХТП, является универсальная процедура оптимизации.

Учебное издание

Богомазова Наталья Валентиновна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В ОТРАСЛИ**

Конспект лекций

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.