



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Σχεδιασμός ομοιόμορφων υμενίων μέσω υπολογισμών
πολλαπλών χωρικών κλιμάκων σε διεργασίες χημικής
απόθεσης από ατμό**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΓΓΡΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Νικόλαου Γ. Καλλικούνη

Επιβλέπων Καθηγητής

Ανδρέας Γ. Μπουντουβής

Αθήνα, Απρίλιος 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Ανδρέα Μπουντουβή για την ευκαιρία που μου προσέφερε να εκπονήσω τη διπλωματική εργασία υπό την επίβλεψη του. Η άψογη συνεργασία ήταν καταλυτική για την επιτυχή διεξαγωγή της εργασίας και τον ευχαριστώ θερμά για το ενδιαφέρον του, το χρόνο που αφιέρωσε καθώς και για τις εύστοχες διορθώσεις και συμβουλές του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του κυρίου Α. Μπουντουβή για την υποστήριξη και για το κλίμα συνεργασίας που υπήρχε. Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Νικόλαο Χειμαριό για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και για την καθοδήγηση του. Η παρούσα εργασία στηρίζεται στις γνώσεις του επάνω στο αντικείμενο της χημικής απόθεσης από ατμό καθώς και σε υπολογιστικά εργαλεία που έχει αναπτύξει.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Γεώργιο Κόκκορη. Η συμβολή του στην εκπόνηση της εργασίας ήταν σημαντική και τον ευχαριστώ θερμά για το ενδιαφέρον του και κυρίως για την υπομονή του. Οι συμβουλές του και οι συζητήσεις μαζί του σε διάφορα θέματα έχουν αποδειχθεί πολύτιμες.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους που στάθηκαν στο πλευρό μου όλα τα χρόνια στο ΕΜΠ και κυρίως την οικογένεια μου, του γονείς μου, Γεώργιο και Διονυσία και την αδερφή μου, Μαρία, για την αμέριστη στήριξη τους στις δύσκολες στιγμές.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ανάπτυξη υμενίων, μέσω της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό, σε δισκία με μικρο-τοπογραφία. Το ομοιόμορφο πάχος των υμενίων σε όλη την έκταση του δισκίου είναι μια τυπική προδιαγραφή που πρέπει να πληρούν, ιδίως σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής και μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων. Οι βαθμοί ελευθερίας που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ομοιομορφίας είναι οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα. Στην εργασία αυτή διερευνάται η δυνατότητα βελτίωσης της ομοιομορφίας των υμενίων μέσω ενός πρόσθετου βαθμού ελευθερίας, ο οποίος είναι η μη-ομοιόμορφη κατανομή των αυλακιών επάνω στο δισκίο. Η κατανομή αυτή σχεδιάζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή ομοιομορφία απόθεσης.

Ο σχεδιασμός στηρίζεται σε υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων, το οποίο υλοποιεί σύζευξη μοντέλου της μακρο-κλίμακας στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα ΧΑΑ, με μοντέλο που περιγράφει τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη μικρο-κλίμακα της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο. Η βάση των υπολογισμών είναι ο προσδιορισμός τοπικών συντελεστών διόρθωσης της συνοριακής συνθήκης των εξισώσεων διατήρησης των συστατικών στο δισκίο. Οι τοπικοί συντελεστές διόρθωσης σχετίζονται με την αύξηση της διαθέσιμης προς απόθεση επιφάνειας ή με την τοπική αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας των αυλακιών στο δισκίο.

Το υπό μελέτη σύστημα αφορά στην απόθεση αλουμινίου σε συνθήκες χαμηλής ομοιομορφίας. Διαπιστώνεται ότι η σχεδιασμένη, μη ομοιόμορφη, μικρο-τοπογραφία οδηγεί σε έντονη βελτίωση της ομοιομορφίας απόθεσης σε σχέση με την περίπτωση ομοιόμορφης κατανομής του ίδιου πλήθους αυλακιών στο δισκίο. Μελετάται επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας του δισκίου καθώς και η γεωμετρία των αυλακιών επάνω στην αποτελεσματικότητα του σχεδιασμού.

Abstract

This thesis investigates film deposition on wafers with pre-defined micro-topography, through chemical vapor deposition (CVD) processes. Film uniformity is a usual specification especially in micro-electronic applications. Typically, the operational conditions of the CVD reactor are used to improve film uniformity. In this thesis, the potential of an additional degree of freedom in the effort to meet film uniformity along the wafer is investigated. The additional degree of freedom is the feature density along the wafer. A non-uniform density is designed with the objective to improve the uniformity.

A multiscale modeling framework is utilized for the design. The framework consists of a reactor scale model, used for the description of the macro-scale in the bulk, a feature scale model, used for the description of the topography evolution of the micro-scale features on the wafer, and the coupling methodology between the two models.

The case study is aluminum metal-organic CVD from dimethylethylamine alane at conditions of low uniformity. Compared to a uniform density of the same number of trenches, the multiscale computations predict that the designed density of features induces a remarkable improvement of film uniformity. The impact of wafer temperature and feature geometry on the design methodology is also investigated.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Abstract	4
Περιεχόμενα.....	5
Κατάλογος σχημάτων	7
Κατάλογος πινάκων.....	10
Δομή εργασίας	11
Εισαγωγή.....	12
1.1 Χημική απόθεση από ατμό.....	12
1.2 Διάγραμμα Arrhenius	15
1.3 Δισκία με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία.....	17
1.4 Η διεργασία ΧΑΑ σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής	19
1.5 Μαθηματική μοντελοποίηση αντιδραστήρων ΧΑΑ.....	21
1.6 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	24
Μοντέλα πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	25
2.1 Μοντελοποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	25
2.2 Μοντέλο μακρο-κλίμακας	27
2.3 Μοντέλο μικρο-κλίμακας	32
2.4 Σύζευξη πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	37
Μεθοδολογία σχεδιασμού	43
3.1 Φαινόμενο εξάντλησης	43
3.2 Μέτρα ομοιομορφίας.....	45
3.3 Ανάπτυξη μεθοδολογίας σχεδιασμού	46
Υπολογιστική προσομοίωση-Αποτελέσματα.....	52
4.1 Εφαρμογή στη χημική απόθεση αλουμινίου.....	52
4.2 Διάγραμμα Arrhenius	54
4.3 Απόθεση σε επίπεδο δισκίο	57
4.4 Εφαρμογή της μεθοδολογίας σχεδιασμού	62
4.5 Αξιολόγηση της μεθοδολογίας	79

Συμπεράσματα-Προοπτικές	82
5.1 Συμπεράσματα	82
5.2 Προοπτικές	85
Βιβλιογραφία	87

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1. Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό.	13
Σχήμα 1.2. Βήματα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό	14
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα Arrhenius.....	16
Σχήμα 1.4. Δισκίο απόθεσης με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (επάνω).....	17
Σχήμα 1.5. Παραδείγματα μικροσκοπικής ανομοιομορφίας	18
Σχήμα 1.6. Περίπτωση μακροσκοπικής ανομοιομορφίας κατά την απόθεση σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία.....	19
Σχήμα 1.7. Ολοκληρωμένο κύκλωμα.	20
Σχήμα 1.8. Στάδια κατασκευής μιας μικρο-ηλεκτρονικής συσκευής.	21
Σχήμα 2.1. Μοντελοποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων	26
Σχήμα 2.2. Διάφορες χωρικές κλίμακες που διακρίνονται σε διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία.....	27
Σχήμα 2.3. (α) Σκίαση, (β) επανεκπομπή της ροής.....	33
Σχήμα 2.4. Γεωμετρία για τη βαλλιστική μεταφορά σωματιδίων μεταξύ στοιχειώδους επιφανειακής πηγής (dA') και δέκτη (dA).....	34
Σχήμα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου των ισοϋψών	37
Σχήμα 2.6. Σχηματική περιγραφή της μεθοδολογίας σύζευξης: (α) ο αντιδραστήρας (μακρο-κλίμακα), (β) η «αλληλεπίδραση» μεταξύ της μακρο- και της μικρο-κλίμακας, (γ) το προφίλ μιας δομής στο δισκίο.	38
Σχήμα 2.7. Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας σύζευξης.	42
Σχήμα 3.1. Φαινόμενο εξάντλησης	44
Σχήμα 3.2. Διάγραμμα Arrhenius.....	45
Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση των μέτρων U (α) και $f_{0.95}$ (β).....	46
Σχήμα 3.4. Καμπύλες $\alpha_{0.95}(r)$	48
Σχήμα 3.5. Παράδειγμα γεωμετρίας δισκίου με μικρο-τοπογραφία	50
Σχήμα 3.6. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα ΧΑΑ.....	51
Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα ΧΑΑ που χρησιμοποιήθηκε για την υπολογιστική προσομοίωση.	53
Σχήμα 4.2. Τυπικό αυλάκι της μικρο-τοπογραφίας.....	54

Σχήμα 4.3. Διάγραμμα Arrhenius για την περίπτωση επίπεδου δισκίου (συμπαγής γραμμή) και δισκίου με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (διακεκομμένη γραμμή).	55
Σχήμα 4.4. Το πλέγμα του αντιδραστήρα ΧΑΑ.	57
Σχήμα 4.5. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 Κ.	58
Σχήμα 4.6. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 Κ.	58
Σχήμα 4.8. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 500 Κ.	59
Σχήμα 4.9. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 500 Κ.	59
Σχήμα 4.11. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 580 Κ.	60
Σχήμα 4.12. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 580 Κ.	60
Σχήμα 4.14. Κατανομή του ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για θερμοκρασίες δισκίο 380 Κ, 500 Κ και 580 Κ.	61
Σχήμα 4.15. $\alpha 0.995(r)$ για θερμοκρασίες δισκίου 380 Κ, 500 Κ, 580 Κ	62
Σχήμα 4.16. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 380 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.	63
Σχήμα 4.17. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.	63
Σχήμα 4.18. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 580 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.	64
Σχήμα 4.19. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 380 Κ και ο αριθμός των αυλακιών είναι 9844.	66
Σχήμα 4.20. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 500 Κ και ο αριθμός των αυλακιών είναι 10394.	66
Σχήμα 4.21. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 580 Κ και ο αριθμός των αυλακιών είναι 11180.	67
Σχήμα 4.22. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.	69
Σχήμα 4.23. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.	69
Σχήμα 4.24. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 Κ. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.	70
Σχήμα 4.25. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη	

μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 380 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 7685.	71
Σχήμα 4.26. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 500 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 8864.	71
Σχήμα 4.27. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 580 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 10008.	72
Σχήμα 4.28. Προφίλ υμενίων	78
Σχήμα 4.29. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου, σε δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία και σε δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία μέγιστης πυκνότητας.....	80

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1. Παραδείγματα διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό που συναντώνται σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής.....	19
Πίνακας 4.1. Μέτρο ομοιομορφίας U για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR	73
Πίνακας 4.2. Μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$ για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR	74
Πίνακας 4.3. Μέτρο ομοιομορφίας $N_{0.95}$ για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR	75

Δομή εργασίας

Η παρούσα εργασία οργανώνεται σε πέντε κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο είναι εισαγωγικού χαρακτήρα και παρουσιάζονται οι βασικές αρχές των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται τα μοντέλα πολλαπλών χωρικών κλιμάκων ενώ περιγράφεται και η διαδικασία της σύζευξης. Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθεται η μεθοδολογία σχεδιασμού ομοιόμορφων υμενίων και εισάγονται τα απαραίτητα ποσοτικά μέτρα ομοιομορφίας. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις υπολογιστικές προσομοιώσεις. Το τελευταίο κεφάλαιο περιέχει τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη διπλωματική εργασία, συνοψίζει σημεία κλειδιά της μεθοδολογίας σχεδιασμού ενώ τέλος αναφέρονται και προτάσεις για μελλοντική μελέτη και έρευνα.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Περίληψη

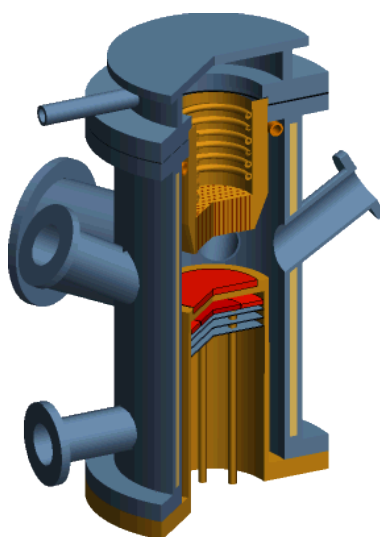
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές αρχές των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ). Περιγράφεται το βασικό εργαλείο για το σχεδιασμό των διεργασιών ΧΑΑ, το διάγραμμα Arrhenius, και αναλύεται η εφαρμογή της διεργασίας ΧΑΑ στον τομέα της μικροηλεκτρονικής. Ακολουθεί εισαγωγή στη μαθηματική μοντελοποίηση των αντιδραστήρων ΧΑΑ, ενώ το κεφάλαιο κλείνει με την περιγραφή του σκοπού της διπλωματικής εργασίας.

1.1 Χημική απόθεση από ατμό

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό χρησιμοποιεί αέρια αντιδρώντα προς σχηματισμό λεπτών στερεών υμενίων (films). Τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το υμένιο μεταφέρονται στη στερεή επιφάνεια, στην οποία σχηματίζεται το υμένιο μέσω χημικών αντιδράσεων. Χημικές αντιδράσεις μπορεί να πραγματοποιούνται και στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα (αέρια φάση), παράλληλα με τις επιφανειακές αντιδράσεις. Λεπτά υμένια μετάλλων, ημιαγωγών, μονωτών και επιστρώσεων (coatings) αποτίθενται σε στερεά δισκία (wafers) τα οποία στηρίζονται σε ειδικές επιφάνειες (substrates). Η διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό εφαρμόζεται ευρέως στην παραγωγή μικρο-ηλεκτρονικών συσκευών εξαιτίας της εύκολης μεταβολής και προσαρμογής των συνθηκών παραγωγής των υμενίων στις εκάστοτε απαιτήσεις της βιομηχανίας [1-2].

Η διεργασία παραγωγής του υμενίου κατηγοριοποιείται από τον τύπο του αναπτυσσόμενου υμενίου και τις συνθήκες της διεργασίας απόθεσης. Μερικά παραδείγματα είναι η ανάπτυξη υμενίου Si από $\text{Si}_4\text{-xCl}_x$ ή SiH_4 , η ανάπτυξη GaAs από

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ και AsH_3 και η ανάπτυξη InP από $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ και PH_3 . Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρέχεται από την άμεση θέρμανση του δισκίου ή από φωτόνια μέσω laser ή από υπεριώδεις ακτινοβολίες ή από ενεργά ηλεκτρόνια σε πλάσμα. Οι παραπάνω διεργασίες, ανάλογα με τον τρόπο θέρμανσης του υποστρώματος, καλούνται ΧΑΑ (CVD), φωτονικά (laser) υποβοηθούμενη ΧΑΑ (photon (laser) assisted CVD-LCVD) και ΧΑΑ υποβοηθούμενη από πλάσμα (plasma enhanced CVD-LPCVD). Επιπλέον, αν η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση- περίπου 0.001 atm- ονομάζεται χαμηλής πίεσης ΧΑΑ ενώ εάν πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, ατμοσφαιρικής πίεσης ΧΑΑ [3].

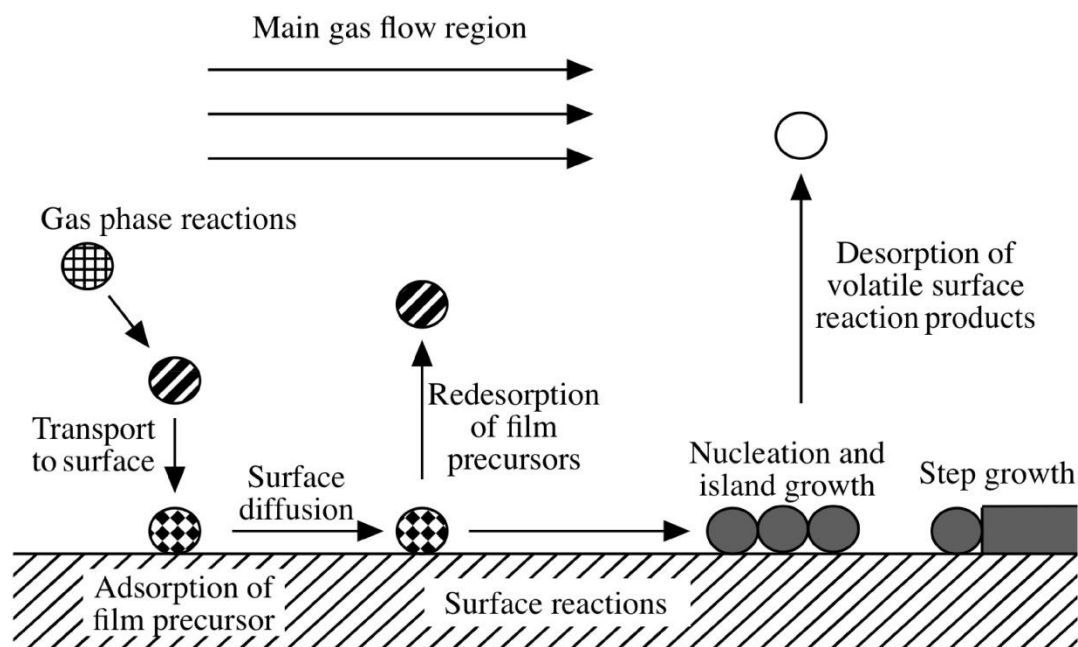


Σχήμα 1.1. Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό.

Η διεργασία της ΧΑΑ πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένους αντιδραστήρες ενώ η απόθεση και η ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε δισκία που συχνά είναι κρυσταλλικές επιφάνειες, όπως χαλαζίας. Τα υμένια που παράγονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πρέπει να μπορούν να αναπαραχθούν και να έχουν ελεγχόμενες ιδιότητες. Οι βασικότερες ιδιότητες είναι το πάχος, η ομοιομορφία, η μορφολογία της επιφάνειας και η καθαρότητα. Το εύρος των αποδεκτών ορίων των παραπάνω ιδιοτήτων ποικίλει ανάλογα με το είδος της διεργασίας και το υλικό, καθώς και από τη λειτουργία που πρόκειται να εκτελέσει στην υπό κατασκευή συσκευή το υμένιο.

Η συνολική διεργασία περιλαμβάνει περίπλοκους μηχανισμούς χημικής κινητικής σε συνδυασμό με περίπλοκα φαινόμενα μεταφοράς και μπορεί να περιγραφεί από τα ακόλουθα βήματα [3]:

- Μεταφορά μάζας των αέριων αντιδρώντων από την κύρια μάζα του ρευστού κοντά στο υπόστρωμα
- Αντιδράσεις στην αέρια φάση
- Διάχυση των αντιδρώντων αερίων μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια απόθεσης
- Ρόφηση των αντιδρώντων ουσιών στην επιφάνεια
- Επιφανειακή διάχυση, ετερογενείς αντιδράσεις
- Σχηματισμός του υμενίου
- Εκρόφηση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια
- Διάχυση των παραπροϊόντων στην αέρια φάση



Σχήμα 1.2. Βήματα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό.

Τα παραπάνω στάδια πραγματοποιούνται σειριακά κατά τη χημική απόθεση από ατμό. Επομένως, ο ρυθμός απόθεσης που παρατηρείται σε μια διεργασία ΧΑΑ, ισούται με το ρυθμό του βραδύτερου σταδίου. Το βραδύτερο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει τον ολικό ρυθμό της απόθεσης και καλείται ελέγχων στάδιο. Σε μια

τυπική διεργασία απόθεσης, ο έλεγχος του ρυθμού ανήκει συνήθως σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες [4]:

1. Θερμοδυναμικός έλεγχος
2. Έλεγχος λόγω επιφανειακών αντιδράσεων
3. Έλεγχος λόγω φαινομένων μεταφοράς
4. Έλεγχος λόγω πυρήνωσης
5. Έλεγχος λόγω ογκομετρικών αντιδράσεων

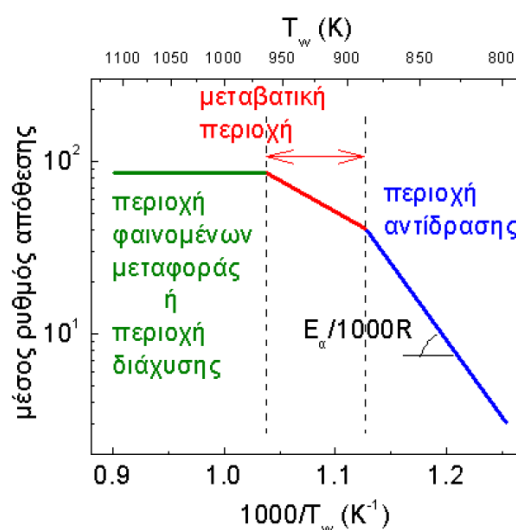
Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για το ρυθμό απόθεσης είναι τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά των αντιδρώντων στο δισκίο) και οι επιφανειακές αντιδράσεις. Ανάλογα με τη σχετική ταχύτητα των παραπάνω μηχανισμών διακρίνονται οι περιοχές αντίδρασης (reaction limited regime), η περιοχή μεταφοράς ή διάχυσης (diffusion ή transport limited regime) και η μεταβατική περιοχή (transition regime).

Στις χαμηλές θερμοκρασίες ελέγχων μηχανισμός είναι η επιφανειακή αντίδραση, η οποία είναι και το αργό στάδιο [5]. Σε αυτή την περιοχή (περιοχή αντίδρασης) η διεργασία της διάχυσης των αντιδρώντων προς την επιφάνεια απόθεσης, μέσω του οριακού στρώματος, είναι ταχύτερη σε σχέση με την αντίδραση. Οι συνθήκες αυτές οδηγούν στη δημιουργία σχετικά ομοιόμορφων υμενίων, ωστόσο ο ρυθμός απόθεσης λαμβάνει χαμηλές τιμές. Αντίθετα, στις υψηλές θερμοκρασίες ελέγχων μηχανισμός είναι τα φαινόμενα μεταφοράς (περιοχή διάχυσης). Η διεργασία σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται με υψηλούς ρυθμούς απόθεσης, ωστόσο τα υμένια σχηματίζονται ανομοιόμορφα κατά μήκος του δισκίου.

1.2 Διάγραμμα Arrhenius

Η επίδραση των κύριων λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας στον καθορισμό του μηχανισμού που ελέγχει την απόθεση αποτυπώνεται στο διάγραμμα Arrhenius. Σε ένα διάγραμμα Arrhenius, φαίνονται ο μέσος ρυθμός απόθεσης στο δισκίο συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας του δισκίου T_w . Η μορφή του διαγράμματος επηρεάζεται από τη μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων

του αντιδραστήρα [6], όπως η πίεση λειτουργίας ή η ογκομετρική παροχή στην είσοδο. Συγκεκριμένα, σε σχέση με ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenius, αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα για σταθερή συγκέντρωση του αντιδρώντος στην είσοδο έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της περιοχής φαινομένων μεταφοράς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αύξηση της πίεσης λειτουργίας με σταθερό το γραμμομοριακό κλάσμα του αντιδρώντος στην είσοδο οδηγεί σε μετατόπιση της περιοχής αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αύξηση της συνολικής παροχής στην είσοδο με σταθερή την πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα του αντιδρώντος μετατοπίζει την περιοχή των φαινομένων μεταφοράς σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

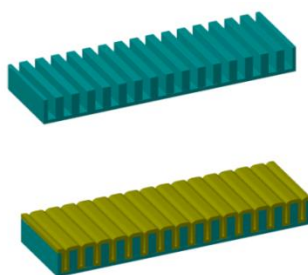


Σχήμα 1.3. Διάγραμμα Arrhenius.

Το διάγραμμα Arrhenius είναι από τα πιο σημαντικά εργαλεία για τον σχεδιασμό και την ρύθμιση των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό [7]. Η επιλογή των συνθηκών στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η διεργασία εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, του υμενίου. Αν βασική απαίτηση είναι η υψηλή ομοιομορφία του υμενίου, τότε οι παράμετροι της διεργασίας θα ρυθμιστούν κατάλληλα, έτσι ώστε η απόθεση να πραγματοποιείται στην περιοχή αντίδρασης. Εάν ζητούμενο είναι η επίτευξη υψηλών ρυθμών απόθεσης, τότε η επιλογή των παραμέτρων της διεργασίας θα πρέπει να οδηγεί στην περιοχή των φαινομένων μεταφοράς.

1.3 Δισκία με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία

Η χημική απόθεση από ατμό μπορεί να λάβει χώρα σε δισκία τα οποία δεν είναι επίπεδα αλλά αποτελούνται από δομές με διαστάσεις της τάξης των μμ. Τέτοια δισκία αποκαλούνται δισκία απόθεσης με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία. Η μικρο-τοπογραφία συνίσταται από αυλάκια ή οπές τα οποία έχουν σχηματιστεί επάνω στο δισκίο απόθεσης. Ο σχηματισμός της μικρο-τοπογραφίας επάνω στο δισκίο επιτυγχάνεται συνήθως με διεργασίες εγχάραξης. Στην τυπική περίπτωση η πυκνότητα της μικρο-τοπογραφίας είναι σταθερή, δηλαδή τα αυλάκια είναι τοποθετημένα ομοιόμορφα επάνω στο δισκίο.

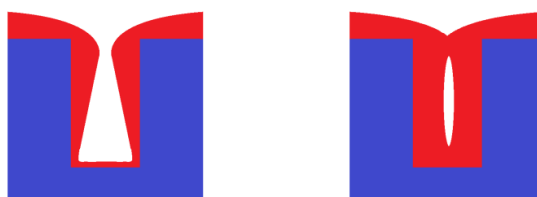


Σχήμα 1.4. Δισκίο απόθεσης με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (επάνω). Ύστερα από ορισμένο χρόνο απόθεσης παρατηρείται η πλήρωση των δομών με το αποτιθέμενο υμένιο.

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό σε δισκίο με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία οδηγεί αρχικά στην πλήρωση των δομών με το αποτιθέμενο υμένιο. Σε αυτά τα πρώτα στάδια της διεργασίας σημαντικό ρόλο παίζει η ομοιομορφία της απόθεσης. Ο όρος ομοιομορφία απόθεσης δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένος, ιδίως σε περιπτώσεις δισκίων με μικρο-τοπογραφία. Στην εργασία αυτή γίνεται διάκριση δύο τύπων ομοιομορφίας:

1. *Μικροσκοπική* ανομοιομορφία: Ο ρυθμός απόθεσης μεταβάλλεται στο εσωτερικό μιας δομής και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της. Η ανισοτροπία του ρυθμού απόθεσης κατά την πλήρωση των δομών οδηγεί στο σχηματισμό υμενίων που περιέχουν κενά στο εσωτερικό τους και διακυμάνσεις του πάχους τους γύρω από τα αυλάκια. Το μέγεθος της μικροσκοπικής ανομοιομορφίας καθορίζεται από τη συμπεριφορά της ροής των χημικών συστατικών εντός των δομών. Σε περιπτώσεις όπου τα χημικά

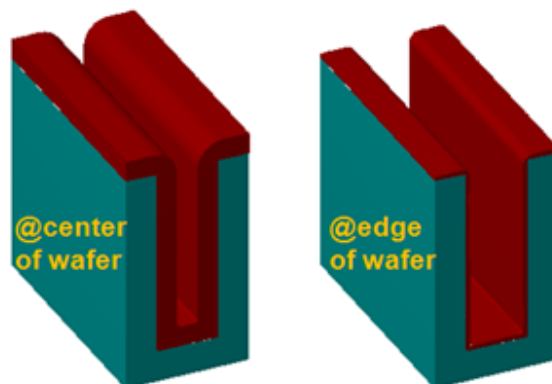
συστατικά έχουν μικρή πιθανότητα να προσκολληθούν στην επιφάνεια, παρατηρείται μεγάλος αριθμός επανεκπομπών με αποτέλεσμα την ανακατανομή της ροής εντός των δομών [chemimarios]. Τελικά, η ροή είναι σχεδόν ίδια σε κάθε στοιχειώδη επιφάνεια της δομής, και η απόθεση είναι ισότροπη. Αντίθετα, εάν τα χημικά συστατικά έχουν μεγάλη πιθανότητα προσκόλλησης στην επιφάνεια, η ροή εντός των δομών είναι ανισότροπη και παρατηρείται υψηλή μικροσκοπική ανομοιομορφία. Το μέγεθος που καθορίζει την πιθανότητα προσκόλλησης καλείται συντελεστής προσκόλλησης και θα οριστεί στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1.5. Παραδείγματα μικροσκοπικής ανομοιομορφίας. Αριστερά απεικονίζεται ο ανισότροπος σχηματισμός υμένιου. Δεξιά απεικονίζεται υμένιο που περιέχει στο εσωτερικό του κενό.

2. *Μακροσκοπική* ανομοιομορφία: Ο ρυθμός απόθεσης μεταβάλλεται ανάλογα με τη θέση επάνω στο δισκίο. Σε αυτήν την περίπτωση στις περιοχές του δισκίου όπου ο ρυθμός απόθεσης είναι υψηλός, σχηματίζεται παχύ υμένιο μέσα στο αυλάκι, ενώ στις περιοχές όπου ο ρυθμός είναι χαμηλός, το αποτιθέμενο υμένιο είναι πιο λεπτό. Η έκταση της μακροσκοπικής ανομοιομορφίας καθορίζεται από τον ελέγχων μηχανισμό της απόθεσης. Σε περιπτώσεις όπου ελέγχων στάδιο είναι η αντίδραση, τα αντιδρώντα βρίσκονται σε αφθονία στην γειτονιά του δισκίου απόθεσης και η συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση παρουσιάζει χαμηλές χωρικές διακυμάνσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης. Όταν ελέγχων μηχανισμός της απόθεσης είναι τα φαινόμενα μεταφοράς, τότε ο ρυθμός απόθεσης σε κάθε θέση επάνω στο δισκίο εξαρτάται ισχυρά από το πάχος του οριακού στρώματος, από την συγκέντρωση των χημικών συστατικών καθώς και από τον συντελεστή

διάχυσης των αντιδρώντων. Κύρια πηγή της μακροσκοπικής ανομοιομορφίας είναι οι διακυμάνσεις του οριακού στρώματος επάνω στο δισκίο απόθεσης[ecs cheima, kleijn,2007].



Σχήμα 1.6. Περίπτωση μακροσκοπικής ανομοιομορφίας κατά την απόθεση σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία. Το αριστερό αυλάκι αντιστοιχεί σε περιοχή υψηλού ρυθμού απόθεσης ενώ το δεξί αυλάκι σε περιοχή χαμηλού ρυθμού απόθεσης.

1.4 Η διεργασία ΧΑΑ σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής

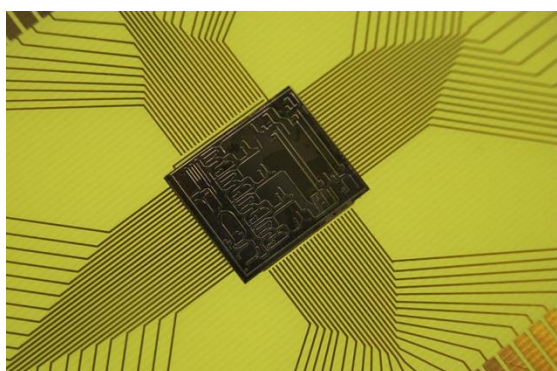
Οι επιφανειακές αντιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή μικρο-ηλεκτρονικών συσκευών[8]. Ένα από τα μοναδικά επιτεύγματα του προηγούμενου αιώνα ήταν η ανακάλυψη των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Οι εξελίξεις στην ανάπτυξη του ολοκληρωμένου κυκλώματος οδήγησαν σε κυκλώματα τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα απλό ολοκληρωμένο κύκλωμα ημιαγωγού με μέγεθος ίσο με το κεφάλι μιας καρφίτσας, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να εκτελούν ποικίλες λειτουργίες ελέγχοντας τη ροή των ηλεκτρονίων μέσω ενός αχανούς δικτύου διαύλων. Οι δίαυλοι αυτοί, οι οποίοι κατασκευάζονται από ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο, το γάλλιο, το αρσένιο και το γερμάνιο έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη πλήθους νέων μικρο-ηλεκτρονικών συσκευών.

Πίνακας 1.1. Παραδείγματα διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό που συναντώνται σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής

Αποτιθέμενο υμέλιο	Αντιδρώντα	Πίεση (Pa)	Θερμοκρασία (K)
Πυρίτιο (επιταξιακό)	$\text{SiH}_4 \cdot \text{Cl}_x + \text{H}_2$ ($x=0,2,3,4$)	10^4 - 10^5	1,050-1,450
Πυρίτιο (πολύ-κρυσταλλικό)	SiH_4	$\sim 10^2$	850-950
	$\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$	$\sim 10^2$	850-950

SiO ₂	SiH ₂ Cl ₂ +N ₂ O	~10 ²	1,100-1,200
	SiH ₄ +O ₂	~10 ²	650-700
	SiH ₄ +N ₂ O	~10 ²	900-1,100
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	~10 ²	900-1,000
Si ₃ N ₄	SiH ₂ Cl ₂ +NH ₃	~10 ²	1,000-1,100
Βολφράμιο	WF ₆ +H ₂	10 ² -10 ⁴	600-750
	WF ₆ +SiH ₄	10 ² -10 ³	500-700
	WF ₄ +GeH ₄	10 ¹ -10 ²	600-800
	WF ₆ +SiH ₄	10 ² -10 ³	500-700
Αλουμίνιο	Al(C ₄ H ₉) ₃	~10 ²	500-600

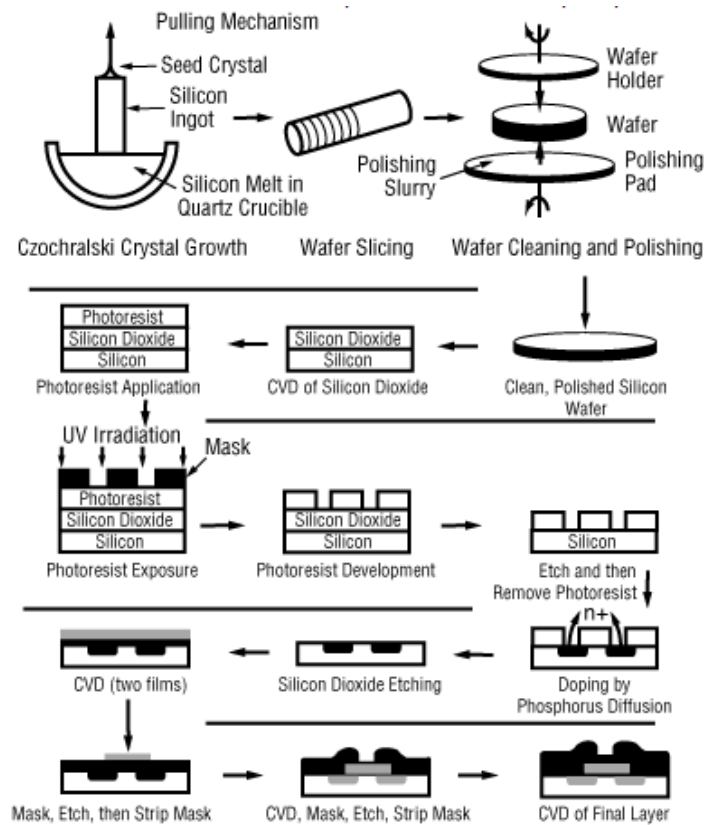
Η παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων απαιτεί την κατασκευή ενός δικτύου διαύλων για τα ηλεκτρόνια. Τα κύρια στάδια της διαδικασίας κατασκευής περιλαμβάνουν την απόθεση του υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος (π.χ. μέσω διεργασίας ΧΑΑ), τη μεταβολή της αγωγιμότητας των περιοχών της επιφάνειας (π.χ. μέσω της εισαγωγής βορίου ή την εμφύτευση ιόντος) και την απομάκρυνση του ανεπιθύμητου υλικού (π.χ. με απόξεση) (etching). Εφαρμόζοντας τα στάδια αυτά συστηματικά, μπορούν να κατασκευαστούν μικρογραφίες ηλεκτρονικών κυκλωμάτων σε μικρού μεγέθους ολοκληρωμένα κυκλώματα ημιαγωγών. Η κατασκευή μικρο-ηλεκτρονικών συσκευών μπορεί να περιλαμβάνει από 30 έως 200 στάδια για την παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με περίπου 10⁹ στοιχεία ανά ολοκληρωμένο κύκλωμα.



Σχήμα 1.7. Ολοκληρωμένο κύκλωμα.

Η χημική απόθεση από ατμό σε δισκία με προσηματισμένη μικρο-τοπογραφία αποτελεί συνήθης πρακτική σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής [8-11]. Οι δομές (αυλάκια, οπές) στις οποίες πραγματοποιείται η απόθεση των λεπτών υμενίων είναι η βάση διαφόρων μικρο-ηλεκτρο-μηχανικών διατάξεων

(microelectromechanical systems), όπως τα τρανζίστορ, τα τσιπς, κ.α. Η κατασκευή αυτών των διατάξεων συνοδεύεται από υψηλές απαιτήσεις και προδιαγραφές όσον αφορά το αποτιθέμενο υμένιο. Μάλιστα, η σταδιακή μείωση των διαστάσεων των συσκευών σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής, καθιστά τις προδιαγραφές ακόμα πιο αυστηρές.



Σχήμα 1.8. Στάδια κατασκευής μιας μικρο-ηλεκτρονικής συσκευής.

1.5 Μαθηματική μοντελοποίηση αντιδραστήρων ΧΑΑ

Η διεργασία ΧΑΑ εμπλέκει την αλληλεπίδραση φαινομένων υδροδυναμικής και χημικής κινητικής. Οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των χημικών συστατικών, η παροχή εισόδου καθώς και η γεωμετρία του αντιδραστήρα καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της διεργασίας της απόθεσης που λαμβάνει χώρα. Μέχρι πρόσφατα, ο σχεδιασμός αντιδραστήρων

ΧΑΑ καθώς και η αριστοποίηση των αντίστοιχων διεργασιών πραγματοποιούταν μέσω πρακτικών «δοκιμής και σφάλματος». Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που συσχετίζουν τα χαρακτηριστικά μιας διεργασίας ΧΑΑ με τις λειτουργικές συνθήκες της απόθεσης και τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα. Με αυτόν τον τρόπο έχει επιτευχθεί η δραματική μείωση του χρόνου και του κόστους που απαιτούνται για την αριστοποίηση μιας διεργασίας ΧΑΑ. Επιπλέον τα μαθηματικά μοντέλα παρέχουν βαθύτερη κατανόηση στα υποκείμενα φυσικοχημικά φαινόμενα της διεργασίας και προωθούν μια πιο συγκροτημένη και άρτια αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων.

Ένα ιδανικό μοντέλο για τις διεργασίες ΧΑΑ πρέπει να απαρτίζεται από ένα σύνολο μαθηματικών εξισώσεων που περιγράφει όλα τα σχετικά μακροσκοπικά και μικροσκοπικά φυσικοχημικά φαινόμενα που εξελίσσονται στον αντιδραστήρα και να τα συνδέει με τις μικροσκοπικές και μακροσκοπικές ιδιότητες του αποτιθέμενου υμενίου [9]. Επιπρόσθετα, το μοντέλο θα πρέπει να είναι εφαρμόσιμο για διαφορετικού τύπου διεργασίες και αντιδραστήρες ΧΑΑ. Επομένως, πρέπει να βασίζεται σε θεμελιώδεις αρχές και φυσικοχημικούς νόμους και όχι σε εμπειρικές σταθερές και συσχετίσεις. Παρόλη την πρόοδο που έχει συντελεστεί προς αυτήν την κατεύθυνση, μέχρι σήμερα δεν έχει παραχθεί κάποιο μοντέλο που να ενσωματώνει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Ωστόσο, αντιμετωπίζοντας το πρόβλημα της μοντελοποίησης της διεργασίας ΧΑΑ από διαφορετικές οπτικές γωνίες, τα υπάρχοντα μοντέλα ΧΑΑ έχουν οδηγήσει σε μια αξιοσημείωτη βελτίωση της κατανόησης των μηχανισμών της ΧΑΑ, στην ανάδειξη των κυρίαρχων παραγόντων που επιδρούν στην διεργασία ΧΑΑ και τέλος στο σχεδιασμό καταλληλότερων διαμορφώσεων και γεωμετριών του αντιδραστήρα χημικής απόθεσης.

Τα σύγχρονα μοντέλα ΧΑΑ αποτελούνται από ένα σύνολο μερικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς ορμής, μάζας και ενέργειας μαζί με τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες. Το σύνολο αυτό συμπληρώνεται με διάφορα υπομοντέλα όπως:

1. Μοντέλο χημείας: Περιγράφει τις ομογενείς και ετερογενείς χημικές δράσεις, τους μηχανισμούς και την κινητική τους συναρτήσει των λειτουργικών παραμέτρων.
2. Μοντέλο ιδιοτήτων μεταφοράς: Περιγράφει συντελεστές και παραμέτρους του αέριου μίγματος (π.χ. συντελεστές διάχυσης).
3. Μοντέλο μεταφοράς θερμότητας: Περιγράφει τη μεταφορά θερμότητας μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας μεταξύ του δισκίου απόθεσης, της πηγής θέρμανσης, των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, του περιβάλλοντος κ.λ.π.
4. Μικροσκοπικό μοντέλο: Συσχετίζει μακροσκοπικές παραμέτρους που έχουν υπολογισθεί από τα παραπάνω υπομοντέλα με μικροσκοπικές ιδιότητες του υμενίου.

Τα μοντέλα ΧΑΑ τροφοδοτούνται με την γεωμετρία του αντιδραστήρα, τις λειτουργικές συνθήκες και διάφορες ιδιότητες των εμπλεκόμενων αέριων και στερεών συστατικών. Η επίλυση του μοντέλου οδηγεί στον καθορισμό του ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της θέσης επάνω στο δισκίο, στο ρυθμό κατανάλωσης των αντιδρώντων και στη σύσταση του αποτιθέμενου υμενίου. Στο επίπεδο της μικροκλίμακας προβλέπεται η μορφολογία, η εκλεκτικότητα, μικροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης σε δομές.

1.6 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Στην παρούσα εργασία μελετάται η χημική απόθεση από ατμό σε δισκία με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (αυλάκια). Ένα συνηθισμένο πρόβλημα που συναντάται σε αυτές τις διεργασίες είναι ότι το πάχος των αναπτυσσόμενων υμενίων ποικίλει ανάλογα με τη θέση των αυλακιών επάνω στο δισκίο (μακροσκοπική ανομοιομορφία). Όπως αναφέρθηκε, σε εφαρμογές μικρο-ηλεκτρονικής τα αυλάκια της μικρο-τοπογραφίας αποτελούν τη βάση των μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (mems) και εξαρτημάτων. Στην περίπτωση αυτή, η μακροσκοπική ανομοιομορφία της απόθεσης μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη απόδοση της συσκευής ή ακόμα και σε μόνιμη βλάβη.

Στην εργασία αυτή διερευνάται η δυνατότητα βελτίωσης της μακροσκοπικής ομοιομορφίας των υμενίων μέσω ενός πρόσθετου βαθμού ελευθερίας. Οι βαθμοί ελευθερίας που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ομοιομορφίας είναι οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα. Ο πρόσθετος βαθμός ελευθερίας που προτείνεται είναι η μη-ομοιόμορφη κατανομή των αυλακιών επάνω στο δισκίο η οποία σχεδιάζεται με στόχο τη βέλτιστη δυνατή ομοιομορφία απόθεσης. Το υπό μελέτη σύστημα αφορά στην απόθεση αλουμινίου σε συνθήκες χαμηλής ομοιομορφίας. Η μεθοδολογία του σχεδιασμού στηρίζεται σε υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων το οποίο θα αναπτυχθεί διεξοδικά σε επόμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 2

Μοντέλα πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Περίληψη

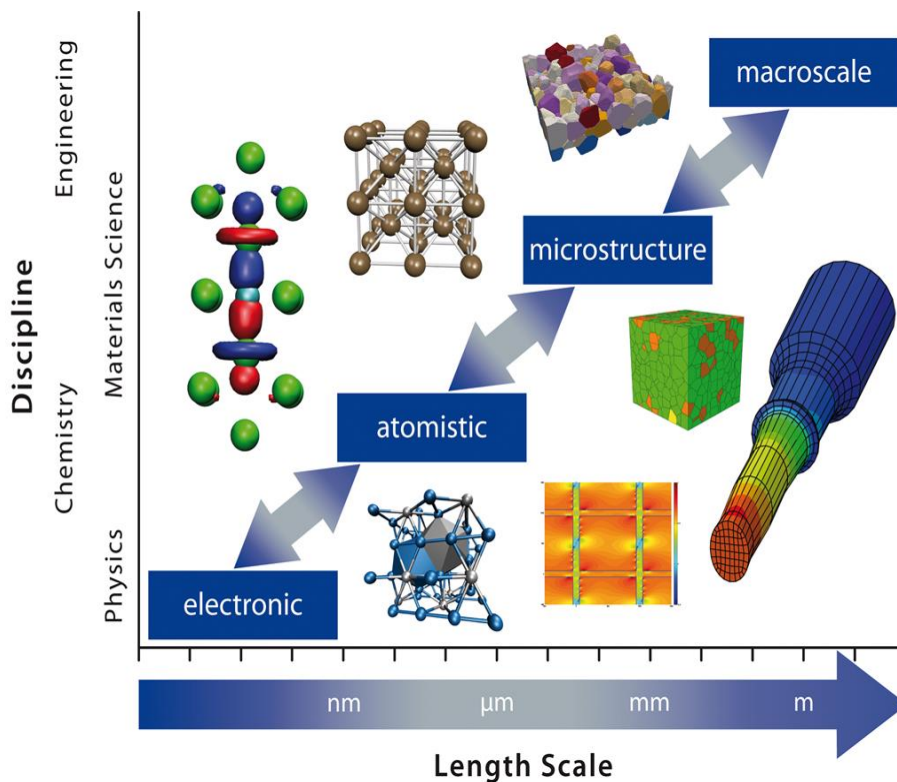
Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί το θεωρητικό κορμό της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά παρουσιάζονται βασικά στοιχεία που αφορούν τη μοντελοποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Στη συνέχεια, αναλύονται τα μοντέλα μικρο- και μακρο-κλίμακας βάση των οποίων γίνεται η προσομοίωση της διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία. Το κεφάλαιο κλείνει με την περιγραφή της διαδικασίας της σύζευξης των πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

2.1 Μοντελοποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Για τη μοντελοποίηση της διεργασίας αξιοποιήθηκε υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Γενικά, η μοντελοποίηση πολλαπλών κλιμάκων [11-13] (multiscale modeling) στοχεύει στην επίλυση προβλημάτων που έχουν σημαντικά χαρακτηριστικά σε διάφορες κλίμακες, είτε χρονικές είτε χωρικές και χρησιμοποιείται ευρέως στη μηχανική, τα μαθηματικά, τη φυσική, τη μετεωρολογία καθώς και στην επιστήμη των υπολογιστών. Μία συνήθης εφαρμογή είναι ο υπολογισμός των ιδιοτήτων των υλικών ή της συμπεριφοράς συστημάτων χρησιμοποιώντας πληροφορίες από τις διαφορετικές κλίμακες που μοντελοποιούνται. Σε κάθε κλίμακα ακολουθείται διαφορετική προσέγγιση για την περιγραφή του συστήματος, ανάλογα με τις χαρακτηριστικές διαστάσεις της. Κρίσιμο στοιχείο της μοντελοποίησης πολλαπλών κλιμάκων είναι η μέθοδος σύζευξης ή σύνδεσης των διαφορετικών κλιμάκων. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί η διαφορετική φύση των εννοιών σύζευξης και σύνδεσης. Κατά τη σύνδεση πολλαπλών κλιμάκων, η διάχυση της πληροφορίας είναι μονόδρομη: τα

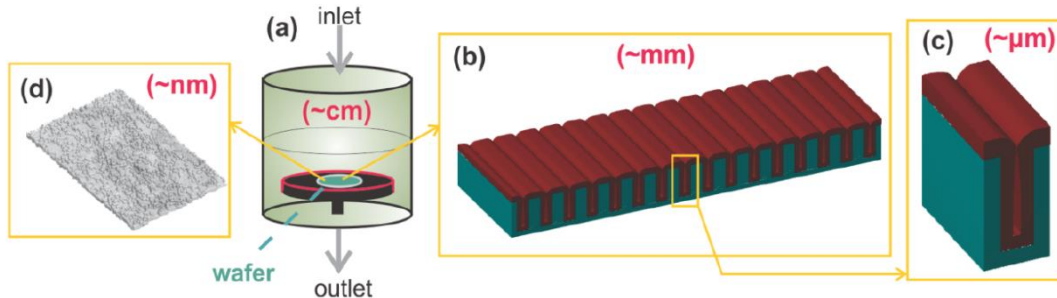
αποτελέσματα από την επίλυση της κάθε κλίμακας τροφοδοτούνται στην επόμενη κλίμακα. Αντίθετα, κατά τη σύζευξη πολλαπλών κλιμάκων παρατηρείται ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των κλιμάκων. Σε αυτήν την περίπτωση, είναι απαραίτητα επαναληπτικά σχήματα έως ότου επιτευχθεί η σύγκλιση της διαδικασίας, με αποτέλεσμα την αύξηση του υπολογιστικού κόστους. Ωστόσο, η περιγραφή συστημάτων μέσω σύζευξης κλιμάκων είναι αρκετά πιο ρεαλιστική.

Σε μία διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό συνυπάρχουν πολλαπλές κλίμακες στο χώρο [14-15]: Από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα της τάξης των m ή cm, στη μικρο-κλίμακα των δομών προσηματισμένης τοπογραφίας, τάξης μm και στη νανο-μορφολογία του αποτιθέμενου υμενίου, τάξης nm. Για να μελετηθούν ρεαλιστικά τα φαινόμενα που εμπλέκονται σε μία τέτοια διεργασία, είναι απαραίτητη η κίνηση σε όλες τις κλίμακες του χώρου. Επιπλέον, όσο το μέγεθος των διατάξεων που προκύπτουν από διεργασίες ΧΑΑ τείνει σε μικρότερες κλίμακες, τόσο σημαντικότερη καθίσταται η αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών κλιμάκων που περιγράφουν τα φαινόμενα.



Σχήμα 2.1. Μοντελοποίηση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Από τη μακρο-κλίμακα της τάξης των m στην ηλεκτρονική κλίμακα της τάξης των nm.

Στην εργασία αυτή διακρίνονται δύο κλίμακες: η μακρο-κλίμακα, η οποία αναφέρεται στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και η μικρο-κλίμακα η οποία χαρακτηρίζει την τοπογραφία στο δισκίο.



Σχήμα 2.2. Διάφορες χωρικές κλίμακες που διακρίνονται σε διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία.

2.2 Μοντέλο μακρο-κλίμακας

Στο μοντέλο μακρο-κλίμακας περιλαμβάνεται μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τα φαινόμενα που εξελίσσονται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ΧΑΑ και τα οποία αποτελούνται από τα φαινόμενα μεταφοράς σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου. Οι θεμελιώδεις εξισώσεις που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα στη μακρο-κλίμακα είναι οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, ορμής, ενέργειας και χημικών συστατικών [16-17]. Προϋπόθεση για την ικανότητα περιγραφής του συστήματος μέσω των εξισώσεων διατήρησης είναι η θεώρηση του ρευστού ως συνεχούς μέσου. Αυτό διαπιστώνεται μέσω του αδιάστατου αριθμού Knudsen [18], ο οποίος ορίζεται ως,

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (2.1)$$

όπου λ το μήκος ελεύθερης διαδρομής των σωματιδίων και L η χαρακτηριστική διάσταση του προβλήματος. Όταν $Kn \ll 1$ τότε το ρευστό μπορεί να θεωρηθεί συνεχές μέσο και η κίνηση του να περιγραφεί από τις εξισώσεις διατήρησης. Όταν $Kn \gg 1$ η υπόθεση του συνεχούς μέσου καταρρέει. Σε αυτήν την περίπτωση οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι σπάνιες σε σύγκριση με την πρόσκρουση

των σωματιδίων στα τοιχώματα. Ροές τέτοιου είδους ονομάζονται άνευ συγκρούσεων ή μοριακές και για την περιγραφή τους είναι αναγκαία μικροσκοπικά μοντέλα. Σε μόνιμη κατάσταση και σε διανυσματική μορφή το σύστημα των εξισώσεων διατυπώνεται ως εξής [15,19],

A. Εξίσωση συνέχειας

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.2)$$

όπου ρ η πυκνότητα του μίγματος και \mathbf{u} διάνυσμα της ταχύτητας.

B. Εξίσωση ορμής

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \mu \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g} \quad (2.3)$$

όπου P είναι η πίεση, μ το δυναμικό ιξώδες, \mathbf{I} ο μοναδιαίος ταυστής και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας.

Γ. Εξίσωση ενέργειας

$$C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^{N_g} \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} - \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{k=1}^{N_r} H_i r_k^g \quad (2.4)$$

όπου C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος, T η θερμοκρασία, λ η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i ο ρυθμός διάχυσης του χημικού συστατικού i , H_i η ενθαλπία σχηματισμού του χημικού συστατικού i , N_g το πλήθος των χημικών συστατικών στην αέρια φάση, k το πλήθος των ομογενών αντιδράσεων, r_k^g ο καθαρός ρυθμός της ογκομετρικής αντίδρασης k και N ο συνολικός αριθμός των χημικών συστατικών.

Δ. Εξίσωση των χημικών συστατικών

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_r} r_k^g, i = 1, \dots, N - 1 \quad (2.5)$$

όπου ω_i το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i . Καθώς το άθροισμα των κλασμάτων μάζας είναι ίσο με μονάδα, η εξίσωση επιλύεται για όλα τα συστατικά εκτός του φέροντος αερίου. Ο ρυθμός διάχυσης υπολογίζεται από το μοντέλο πλήρους πολυσυστατικής διάχυσης (Fluent Documentation 2009).

Το σύστημα των εξισώσεων κλείνει με το νόμο των ιδανικών αερίων για το μίγμα. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από το νόμο των ιδανικών αερίων για ασυμπιεστή ροή

$$\rho = \frac{P_{op} M_i}{RT} \quad (2.6)$$

όπου P_{op} είναι η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Οι εξισώσεις αυτές επιλύονται ως προς τις άγνωστες μεταβλητές:

- Συνιστώσες ταχύτητας: u_x, u_y, u_z
- Πίεση: P
- Θερμοκρασία: T
- Κλάσματα μάζας των χημικών συστατικών: ω_i

2.2.1 Ογκομετρικές και επιφανειακές χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του δισκίου περιγράφονται από την παρακάτω γενική εξίσωση (Fluent Documentation 2009),

$$\sum_{i=1}^{N_g} \gamma'_{ik} G_i \xrightleftharpoons{r_k \text{ ή } r_s} \sum_{i=1}^{N_g} \gamma''_{ik} G_i + \sum_{i=1}^{N_s} \gamma''_{ik} S_{oi} \quad (2.7)$$

όπου G_i είναι το στοιχείο i που βρίσκεται στην αέρια φάση, S_{oi} το στοιχείο i που βρίσκεται στη στερεή φάση, N_g το πλήθος των αέριων χημικών συστατικών, N_s το πλήθος των στερεών χημικών συστατικών, γ'_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος i στην αντίδραση k , γ''_{ik} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προϊόντος i στην αντίδραση k και r_k ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης k . Τα αθροίσματα στους όρους της παραπάνω εξίσωσης αναφέρονται στα συστατικά του χημικού συστήματος. Στην πράξη, μόνο τα συστατικά που συμμετέχουν ως αντιδρώντα ή προϊόντα έχουν μη-μηδενικό στοιχειομετρικό συντελεστή, ενώ τα υπόλοιπα παραλείπονται.

Ο ρυθμός για μια στοιχειώδη αντίδραση στην αέρια φάση υπολογίζεται από τον τροποποιημένο νόμο Arrhenius,

$$r_k = A_k T^b e^{-\frac{E_k}{RT}} f(C_1, \dots, C_{N_g}) \quad (2.8)$$

όπου A_k είναι ο προ-εκθετικός συντελεστής της αντίδρασης k , b ο εκθέτης της θερμοκρασίας της αντίδρασης k , E_k η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης k , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, C η μοριακή συγκέντρωση των αντιδρώντων και f η συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις των συστατικών. Οπότε, ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του χημικού συστατικού i στην αέρια φάση δίνεται από την σχέση,

$$r_i^g = \sum_{k=1}^K (\gamma''_{ik} - \gamma'_{ik}) r_k, \quad i = 1, \dots, N_g \quad (2.9)$$

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών στο δισκίο, θεωρείται ότι σε μια επιφανειακή αντίδραση η ροή μάζας κάθε αερίου χημικού συστατικού εξισώνεται με το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσης του [16],

$$\rho_{wall} D_i \mathbf{n} \cdot \nabla \omega_{i,wall} = M_i \sum_{k=1}^{N_s} r_k^s, \quad i = 1, \dots, N_g \quad (2.10)$$

όπου ρ_{wall} είναι η πυκνότητα στο δισκίο, D_i ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i , $\omega_{i,wall}$ το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i στο υπόστρωμα, \mathbf{n} το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο του δισκίου, N_s ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών αντιδράσεων στις οποίες μετέχει το χημικό συστατικό i , και r_k^s ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης που δίνεται από την σχέση,

$$r_k^s = \sum_{k=1}^K (\gamma''_{ik} - \gamma'_{ik}) r_s \quad (2.11)$$

με το r_s να υπακούει στο νόμο Arrhenius και τις μοριακές συγκεντρώσεις να υπολογίζονται στην επιφάνεια του δισκίου.

2.2.2. Μέθοδος πεπερασμένων όγκων

Το μαθηματικό μοντέλο της μακρο-κλίμακας αποτελείται από ένα σύνολο συζευγμένων μερικών μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων και τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες. Η αναλυτική επίλυση τους είναι γενικώς αδύνατη, οπότε απαιτούνται αριθμητικές μέθοδοι για την εύρεση προσεγγιστικών λύσεων. Για τον τύπο των προβλημάτων που συναντούνται σε διεργασίες ΧΑΑ, χρησιμοποιούνται συνήθως τρεις κατηγορίες αριθμητικών μεθόδων [20]:

A) Μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών (finite-difference method), που χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις ΧΑΑ με πολύπλοκα μοντέλα όσον αφορά την χημεία του συστήματος, και για απλά υδροδυναμικά μοντέλα.

B) Μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (finite-element method), που χρησιμοποιείται συνήθως σε συστήματα ΧΑΑ με δι-διάστατη γεωμετρία και αραιά αέρια μίγματα.

Γ) Μέθοδος των πεπερασμένων όγκων [21] (finite-volume method), που χρησιμοποιείται τόσο για δι-διάστατη όσο και τρι-διάστατη γεωμετρία.

Στην παρούσα εργασία, το μοντέλο της μακρο-κλίμακας επιλύεται μέσω του κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent (Ansys 13). Ο συγκεκριμένος κώδικας διακρίτοποιεί τις διαφορικές εξισώσεις με τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου. Η μέθοδος εφαρμόζεται εύκολα χωρίζοντας αρχικά το πεδίο ορισμού σε πεπερασμένους όγκους αναφοράς, έτσι ώστε κάθε κόμβος του πλέγματος να περιβάλλεται από έναν όγκο αναφοράς. Στη συνέχεια η μερική διαφορική εξίσωση ολοκληρώνεται στον όγκο αναφοράς. Τα ολοκληρώματα υπολογίζονται αναλυτικά υποθέτοντας ότι οι τιμές της άγνωστης εξαρτημένης μεταβλητής είναι σταθερές ή ότι μεταβάλλονται γραμμικά σε κάθε όγκο αναφοράς. Οι αλγεβρικές εξισώσεις που προκύπτουν ονομάζονται εξισώσεις πεπερασμένων όγκων και το σύστημα επιλύεται χρησιμοποιώντας τις άμεσες ή τις επαναληπτικές τεχνικές επίλυσης συστημάτων.

2.3 Μοντέλο μικρο-κλίμακας

Το μοντέλο της μικρο-κλίμακας παρέχει το μαθηματικό πλαίσιο για την περιγραφή της μεταφοράς των χημικών συστατικών στη γειτονιά του δισκίου και μέσα στις δομές της προ-σχηματισμένης τοπογραφίας. Οι διαστάσεις αυτής της κλίμακας είναι της τάξης των μm, και ο αριθμός Knudsen είναι σημαντικά μεγαλύτερος της μονάδας. Επομένως, οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν παραπάνω και αφορούσαν τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα παύουν να ισχύουν.

Το μοντέλο της μικρο-κλίμακας συνίσταται από τρία υπο-μοντέλα:

- Βαλλιστικό μοντέλο
- Μοντέλο επιφανειακής χημείας
- Αλγόριθμος εξέλιξης τοπογραφίας

2.3.1 Βαλλιστικό μοντέλο

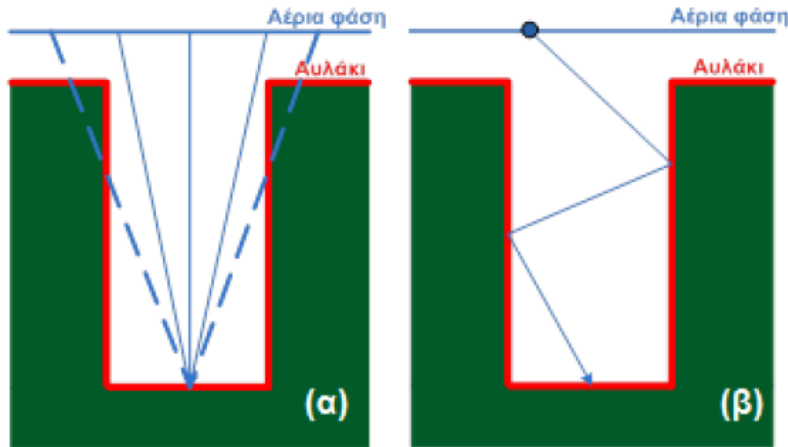
Πρώτο βήμα για την περιγραφή της απόθεσης του υμενίου είναι η εύρεση των τοπικών ροών των χημικών συστατικών μέσα στις δομές. Στο βαλλιστικό μοντέλο οι ροές αυτές υπολογίζονται επιλύοντας τη μη-γραμμική ολοκληρωτική εξίσωση [22],

$$\Gamma_i(\mathbf{x}) = \Gamma_{i,direct}(\mathbf{x}) + \iint_A \{1 - S_i[\Gamma_1(\mathbf{x}'), \Gamma_2(\mathbf{x}'), \dots, \Gamma_{N_c}(\mathbf{x}')]\} Q_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Gamma_i(\mathbf{x}') dA', \quad i = 1, \dots, N \quad (2.12)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των συστατικών, $\Gamma_i(\mathbf{x})$ η τοπική ροή των χημικών συστατικών i μέσα στα αυλάκια, $\Gamma_{i,direct}(\mathbf{x})$ η απευθείας ροή των συστατικών σε μία στοιχειώδη επιφάνεια στη θέση \mathbf{x} από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και S_i ο «ενεργός» συντελεστής προσκόλλησης του συστατικού i .

Ο συντελεστής προσκόλλησης S_i ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων του συστατικού i που αντιδρά και εντάσσεται στο αναπτυσσόμενο υμένιο, προς τον

αριθμό των μορίων του συστατικού i που φτάνει στην επιφάνεια. Η τιμή του είναι θετική αν συμβαίνει καθαρή κατανάλωση του i στην επιφάνεια και αρνητική αν συμβαίνει καθαρή παραγωγή του i στην επιφάνεια.



Σχήμα 2.3. (α) Σκίαση, (β) επανεκπομπή της ροής.

Σύμφωνα με την ολοκληρωτική εξίσωση, η τοπική ροή των συστατικών σε μια στοιχειώδη επιφάνεια στη θέση \mathbf{x} οφείλεται σε δύο παράγοντες: α) Ροή απευθείας από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, β) Ροή που οφείλεται στην επανεκπομπή του συστατικού από άλλες θέσεις της δομής.

Στον υπολογισμό της απευθείας ροής $\Gamma_{i,direct}(\mathbf{x})$ υπεισέρχεται η σκίαση της ροής, η οποία εξαρτάται από

- τη στερεά γωνία $\Omega(\mathbf{x})$, μέσα από την οποία η επιφάνεια είναι ορατή από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα,
- τον προσανατολισμό της επιφάνειας, που ορίζεται από το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στο \mathbf{x} , $\mathbf{n}(\mathbf{x})$
- την κατανομή της ροής των συστατικών στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και πάνω από τη μορφοποιημένη επιφάνεια.

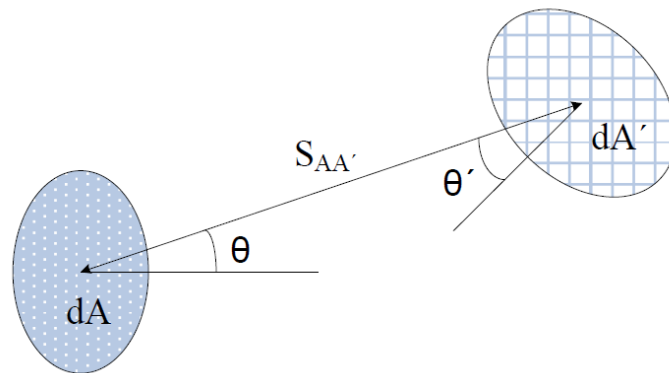
Η σχέση σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η απευθείας ροή είναι η εξής,

$$\Gamma_{i,direct}(\mathbf{x}) = \int_{\Omega(\mathbf{x})} \Gamma_{i,bulk}(\mathbf{x}, \omega) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) d\omega \quad (2.13)$$

Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (2.12) λαμβάνει υπόψη την επίδραση του μηχανισμού επανεκπομπής των συστατικών στον υπολογισμό των τοπικών ροών. Ο όρος $Q_i(x, x')$ ονομάζεται «διαφορική πιθανότητα μετάδοσης» [22,23] (differential transmission probability) που ενσωματώνει τις επανεκπομπές του χημικού συστατικού i και στη γενική περίπτωση δύο διαφορικών περιοχών dA και dA' ισούται με

$$Q_{AA'} = \frac{\kappa_{AA'} \cos(\theta) \cos(\theta')}{\pi S_{AA'}^2} \quad (2.14)$$

όπου $\kappa_{AA'}$, ο παράγοντας ορατότητας- που είναι μονάδα, αν οι επιφάνειες dA και dA' μπορούν να ανταλλάξουν σωματίδια απευθείας, και μηδέν, αν η αμοιβαία εικόνα τους παρεμποδίζεται- και $S_{AA'}$, η απόσταση μεταξύ των δυο περιοχών.



Σχήμα 2.4. Γεωμετρία για τη βαλλιστική μεταφορά σωματιδίων μεταξύ στοιχειώδους επιφανειακής πηγής (dA') και δέκτη (dA).

2.3.2 Μοντέλο επιφανειακής χημείας

Το μοντέλο επιφανειακής χημείας περιγράφει τις επιφανειακές διεργασίες και ποσοτικοποιεί την επίδραση των τοπικών μερικών πιέσεων (ή συγκεντρώσεων ή ροών) στον τοπικό ρυθμό απόθεσης. Επίσης, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των τοπικών συντελεστών προσκόλλησης των χημικών συστατικών.

Η γενική μορφή επιφανειακής αντίδρασης, σε συνάρτηση της μερικής πίεσης δίνεται από τη σχέση,

$$r^S = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(P_1, P_2, \dots, P_N) \quad (2.15)$$

όπου r^S ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης, k_0 ο προ-εκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και $f(P_1, P_2, \dots, P_N)$ η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη μερική πίεση των συστατικών. Ο συντελεστής προσκόλλησης S_i εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό αντίδρασης και την τοπική ροή σύμφωνα με την σχέση,

$$S_i = \frac{\gamma_i r^S}{\Gamma_i} \quad (2.16)$$

όπου γ_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής των στοιχείων i της επιφανειακής αντίδρασης, r^S ο ρυθμός αντίδρασης στην επιφάνεια και Γ_i η τοπική ροή των συστατικών i . Η μερική πίεση του συστατικού i συνδέεται με τη ροή του σύμφωνα με την σχέση που δίνεται από την κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων,

$$P_i = \frac{4\Gamma_i}{u_{mean}} k_B T \quad (2.17)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και u_{mean} [18] η μέση ταχύτητα του χημικού συστατικού i . Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις, η ολοκληρωτική εξίσωση (2.12) μπορεί να γραφεί ως,

$$\Gamma_i(\mathbf{x}) = \Gamma_{i,direct}(\mathbf{x}) + \iint_A \left\{ 1 - \frac{\gamma_i k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) g(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N)}{\Gamma_i} \right\} Q_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Gamma_i(\mathbf{x}') dA' \quad (2.18)$$

Η παραπάνω εξίσωση επιλύεται με επαναληπτική διαδικασία [24], με αποτέλεσμα τον υπολογισμό των τοπικών ροών. Έπειτα, τα αποτελέσματα για τις τοπικές ροές εισάγονται στο μοντέλο επιφανειακής χημείας για τον υπολογισμό των τοπικών ρυθμών επιφανειακής αντίδρασης. Οι τοπικές ταχύτητες απόθεσης υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τους τοπικούς ρυθμούς αντίδρασης με τον παράγοντα $\frac{\gamma_i M_i}{\rho_{film}^S}$ (όπου το i αναφέρεται στο αποτιθέμενο στοιχείο και το ρ_{film}^S είναι η πυκνότητα του αποτιθέμενου υμενίου) και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στον αλγόριθμο εξέλιξης της τοπογραφίας.

2.3.3 Αλγόριθμος εξέλιξης τοπογραφίας

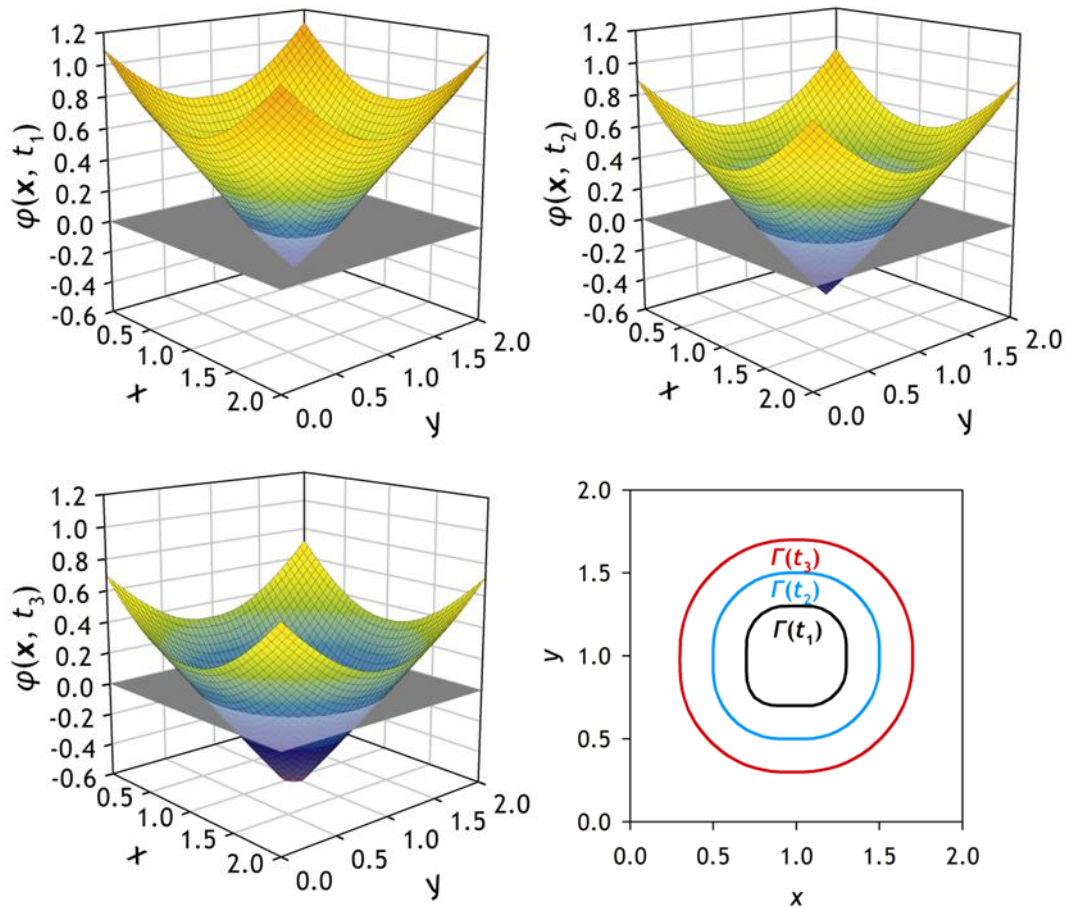
Για την εξέλιξη της τοπογραφίας του αναπτυσσόμενου υμενίου στο εσωτερικό των δομών χρησιμοποιείται η μέθοδος των ισοϋψων. Η μέθοδος των ισοϋψών ανήκει σε μια γενικότερη κατηγορία αλγορίθμων, που στοχεύουν στη δυναμική παρακολούθηση κινούμενων συνόρων και χρονικά μεταβαλλόμενων διεπιφανειών. Η μέθοδος των ισοϋψών βρίσκει εφαρμογή σε ποικίλα πεδία, όπως στην επεξεργασία εικόνας, γραφικά υπολογιστών και στην υπολογιστική ρευστοδυναμική.

Η κεντρική μαθηματική ιδέα της μεθόδου [25,26] βασίζεται στο ότι το κινούμενο σύνορο ενσωματώνεται στην ισοϋψή συνάρτηση φ και αντιπροσωπεύει μια συγκεκριμένη ισοϋψή της φ . Η βασική εξίσωση της μεθόδου εύρεσης ισοϋψών, που περιγράφει την εξέλιξη του μετώπου, είναι το πρόβλημα αρχικών τιμών,

$$\varphi_t + F|\nabla\varphi| = 0 \quad , \quad \varphi(x, t = 0) = q(x), x \in \Omega \quad (2.19)$$

όπου $q(x)$ οι αρχικές συνθήκες και F στο x η συνιστώσα της ταχύτητας στην κατεύθυνση κάθετα στην ισοϋψή φ που διέρχεται από το x . Η εφαρμογή της μεθόδου των ισοϋψών περιγράφεται με τις ακόλουθες υπολογιστικές λειτουργίες [24]:

- α) Υπολογισμός της αρχικής συνάρτησης ισοϋψούς $\varphi(x, t = 0)$ [25]
- β) Υπολογισμός της ταχύτητας F_{mb} στο κινούμενο σύνορο. Σε αυτό το στάδιο ενσωματώνεται η πληροφορία από τα προηγούμενα υπο-μοντέλα της μικρο-κλίμακας, καθώς η ταχύτητα στο σύνορο είναι η τοπική ταχύτητα απόθεσης.
- γ) Υπολογισμός της ταχύτητας F από την προβολή της ταχύτητας F_{mb} σε όλο το υπολογιστικό πεδίο. Η F πρέπει να είναι ορισμένη σε όλο το πεδίο, ακόμη και αν έχει φυσικό νόημα μόνο στο κινούμενο σύνορο [27].
- δ) Λύση της κεντρικής εξίσωσης (2.19) της μεθόδου των ισοϋψών [28].
- ε) Υπολογισμός της ισοϋψούς μηδέν

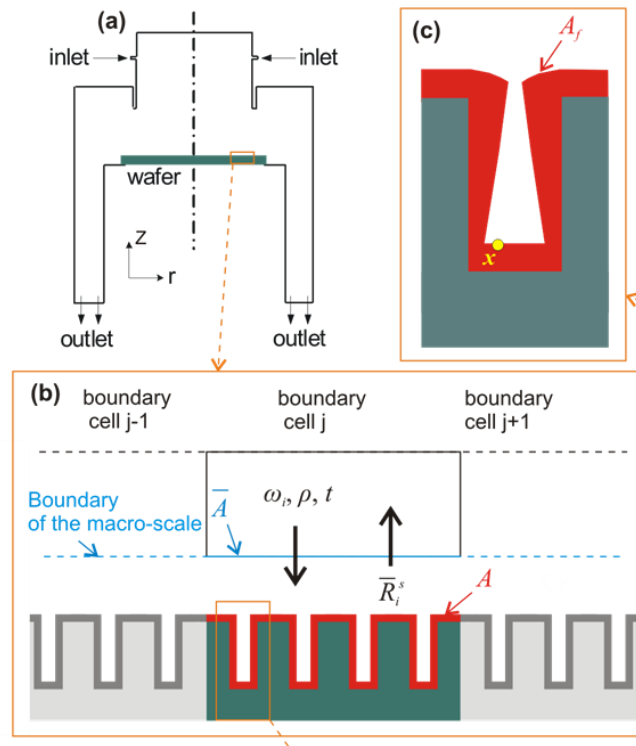


Σχήμα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου των ισοψών

2.4 Σύζευξη πολλαπλών χωρικών κλιμάκων

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστεί η σύζευξη των δύο χωρικών κλιμάκων που υπεισέρχονται σε διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό. Για να επιτευχθεί η σύζευξη των φυσικών φαινομένων στις δύο κλίμακες, τροποποιείται κατάλληλα η συνοριακή συνθήκη της εξίσωσης των χημικών συστατικών επάνω στο δισκίο έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η επικοινωνία και η ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των δύο κλιμάκων. Η παραπάνω συνοριακή συνθήκη ουσιαστικά εξισώνει την κατανάλωση των χημικών συστατικών επάνω στο δισκίο λόγω των επιφανειακών αντιδράσεων με τη ροή των συστατικών από τον κύριο όγκο του αντιδραστήρα προς την επιφάνεια απόθεσης. Ο λόγος που διορθώνεται η συγκεκριμένη συνοριακή συνθήκη είναι για να «αντιληφθεί» η μακρο-κλίμακα την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο, χωρίς η μικρο-τοπογραφία των δομών να υπεισέρχεται στους υπολογισμούς της μακρο-κλίμακας. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή μικρο-

τοπογραφίας στο δισκίο απόθεσης αυξάνει τη διαθέσιμη προς απόθεση επιφάνεια, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η κατανάλωση των χημικών συστατικών. Με την τροποποίηση της συνοριακής συνθήκης, λαμβάνεται πλέον υπόψη η επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στην κατανάλωση των χημικών συστατικών. Η σύζευξη των δύο κλιμάκων επιτυγχάνεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας [15,29].



Σχήμα 2.6. Σχηματική περιγραφή της μεθοδολογίας σύζευξης: (α) ο αντιδραστήρας (μακρο-κλίμακα), (β) η «αλληλεπίδραση» μεταξύ της μακρο- και της μικρο-κλίμακας, (γ) το προφίλ μιας δομής στο δισκίο.

Στο σχήμα (2.6) παρουσιάζεται σχηματικά η μεθοδολογία σύζευξης. Το συνοριακό κελί άπτεται της ανώτερης επιφάνειας της συστοιχίας των δομών. Η επιφάνεια A είναι η συνολική επιφάνεια των δομών της συστοιχίας (άνω επιφάνεια και εσωτερικό των δομών), ενώ η \bar{A} είναι η επιφάνεια του συνοριακού κελιού διαμέσου της οποίας μεταφέρεται η πληροφορία από τη μακρο- στη μικρο-κλίμακα και αντιστρόφως. Η συνοριακή συνθήκη της κατανάλωσης των χημικών συστατικών επιβάλλεται στην επιφάνεια \bar{A} η οποία ανήκει στο σύνορο του υπολογιστικού χωρίου του αντιδραστήρα.

Η μεθοδολογία σύζευξης ξεκινάει με την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων στη μακρο-κλίμακα, με τον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Fluent. Η συνοριακή συνθήκη της εξίσωσης διατήρησης των χημικών συστατικών για συμβατικούς υπολογισμούς σε διεργασίες ΧΑΑ-υπολογισμούς μόνο στη μακρο-κλίμακα- είναι

$$\rho D_i \mathbf{n}^S \cdot \nabla \omega_i = M_i \sum_{k=1}^m \gamma_k r_{macro,k}^S \quad (2.20)$$

όπου ω_i το κλάσμα μάζας του χημικού συστατικού i , D_i ο συντελεστής διάχυσης του χημικού συστατικού i , \mathbf{n}^S το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στην επιφάνεια του δισκίου και $r_{macro,k}^S$ ο ενεργός ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης k , ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση για την κινητική της αντίδρασης,

$$r_{macro,k}^S = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) f(P_1, P_2, \dots, P_N) \quad (2.21)$$

όπου P_1, P_2, \dots, P_N οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων στο μέτωπο του συνοριακού κελιού που άπτεται της ανώτερης επιφάνειας του δισκίου και f η συνάρτηση που δείχνει την εξάρτηση του $r_{macro,k}^S$ από τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων.

Η διόρθωση της συνοριακής συνθήκης (2.20) γίνεται με χρήση του συντελεστή ενεργού κατανάλωσης (effective consumption factor), ε , [14]. Η τροποποιημένη συνοριακή εξίσωση γράφεται ως εξής,

$$\rho D_i \mathbf{n}^S \cdot \nabla \omega_i = M_i \sum_{k=1}^m \gamma_k r_{eff,macro,k}^S \quad (2.22)$$

Ο όρος $r_{eff,macro,k}^S$ υπολογίζεται σε κάθε συνοριακό κελί j και για μια γενική αντίδραση k από τη σχέση,

$$r_{eff,macro,k}^S = \varepsilon_k r_{macro,k}^S \quad (2.23)$$

όπου ε_k ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης για την αντίδραση k .

Οι υπολογισμοί στις πολλαπλές κλίμακες ξεκινούν με την επίλυση των εξισώσεων στη μακρο-κλίμακα, θεωρώντας $\varepsilon_k = 1$, το οποίο αντιστοιχεί στην περίπτωση χωρίς μικρο-τοπογραφία. Μετά την επίλυση της μακρο-κλίμακας, οι τιμές για τις μεταβλητές ρ , T , ω_i στην επιφάνεια κάθε συνοριακού κελιού j

τροφοδοτούνται στη μικρο-κλίμακα. Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι τα μεγέθη αυτά θεωρείται πως παραμένουν σταθερά για τη συστοιχία των δομών που αντιστοιχεί στο συνοριακό κελί j . Συνεπώς, το μοντέλο της μακρο-κλίμακας εφαρμόζεται σε μία δομή για κάθε συνοριακό κελί.

Οι μεταβλητές ρ , T , ω_i χρησιμοποιούνται έπειτα στο μοντέλο της μικρο-κλίμακας με αποτέλεσμα τον υπολογισμό των τοπικών ροών ή μερικών πιέσεων μέσω της μη γραμμικής ολοκληρωτικής εξίσωσης (2.12). Έπειτα, βάση της εξίσωσης (2.15), υπολογίζεται ο τοπικός, εντός των δομών, ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης $r^s(\mathbf{x})$. Με ολοκλήρωση του τοπικού ρυθμού επάνω στη συνολική επιφάνεια της συστοιχίας των δομών, που αντιστοιχεί στο συνοριακό κελί j , υπολογίζεται ο ενεργός ρυθμός αντίδρασης στη συστοιχία των δομών,

$$r_{eff,micro}^s = \frac{1}{A} \int_A r^s(x') dA' \quad (2.24)$$

Ο υπολογισμός του $r_{eff,micro}^s$ πραγματοποιείται για κάθε συνοριακό κελί j του δισκίου και λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας στην επιφάνεια του δισκίου.

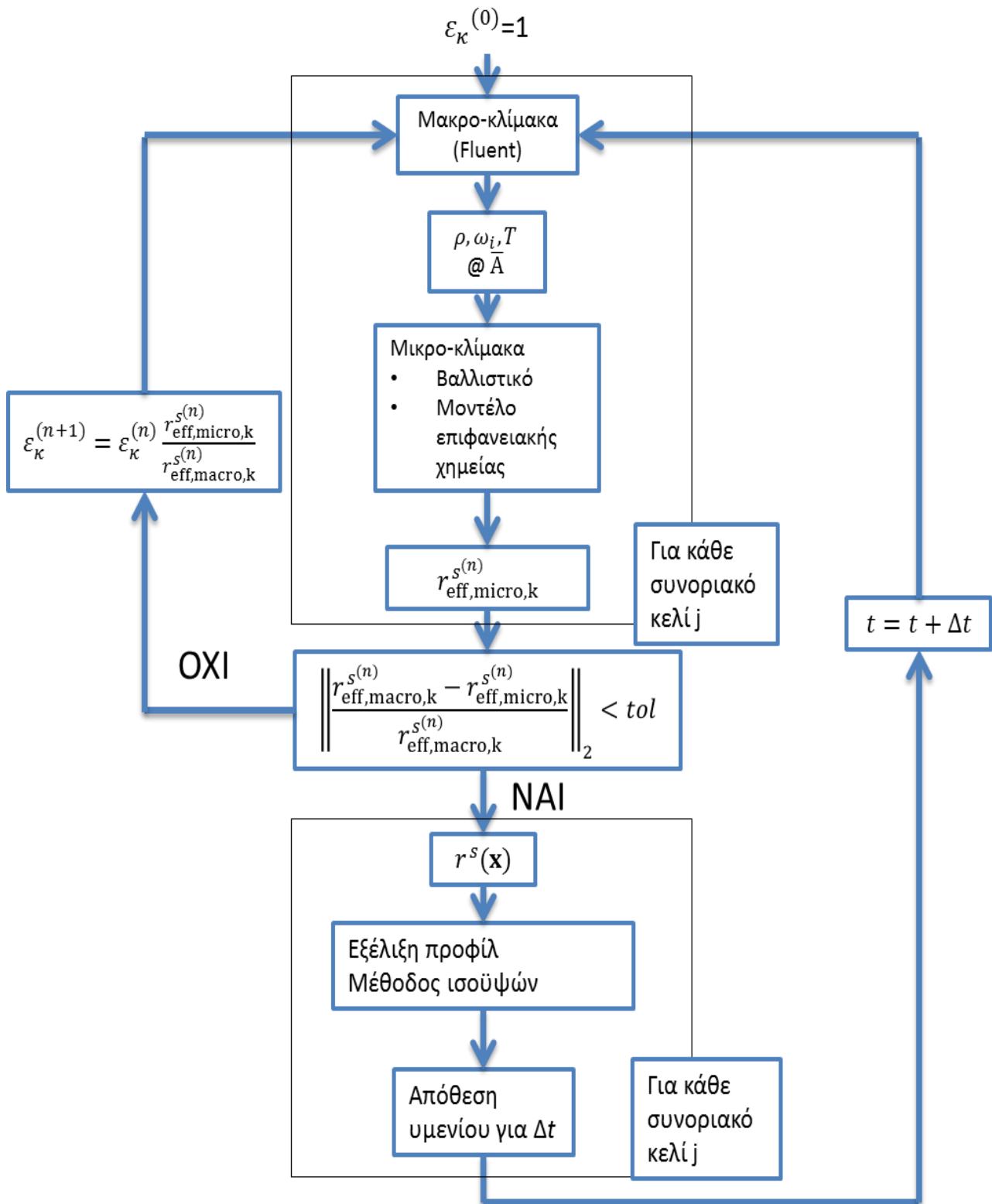
Ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης υπολογίζεται στο μέτωπο κάθε συνοριακού κελιού j για την επιφανειακή αντίδραση k , ανάμεσα σε δύο χρονικά βήματα t και $t+\Delta t$, σύμφωνα με τη σχέση [14],

$$\varepsilon_{k,j}^{(n+1)} = \varepsilon_{k,j}^{(n)} \frac{r_{eff,micro,j}^s(\varepsilon_{k,j}^{(n)})}{r_{eff,macro,j}^s(\varepsilon_{k,j}^{(n)})} \quad (2.25)$$

Οι δείκτες $(n+1)$ και (n) αντιστοιχούν σε δύο διαδοχικά βήματα της επαναληπτικής διαδικασίας. Η επαναληπτική διαδικασία τερματίζεται όταν οι ενεργοί ρυθμοί επιφανειακής αντίδρασης της συστοιχίας των δομών $r_{eff,micro,j}^s$ και του δισκίου $r_{eff,macro,j}^s$ συγκλίνουν σε όλα τα κελιά. Μετά τη σύγκλιση της επαναληπτικής διαδικασίας, υπολογίζεται η τοπική ταχύτητα απόθεσης

$$F = \frac{M_{i,\sigma}}{\rho_\sigma} r^s(\mathbf{x}) \quad (2.26)$$

Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα για την ταχύτητα απόθεσης στο εσωτερικό των δομών τροφοδοτούνται στον αλγόριθμο εξέλιξης της τοπογραφίας. Η εξέλιξη της τοπογραφίας πραγματοποιείται για χρονικό βήμα Δt , το οποίο ικανοποιεί το κριτήριο ευστάθειας για τους υπολογισμούς της εξέλιξης της τοπογραφίας μέσω του κριτηρίου Courant-Friedrichs-Lewy (CFL κριτήριο). Τα νέα προφίλ των δομών σε κάθε συνοριακό κελί αποθηκεύονται και χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς στο επόμενο χρονικό βήμα. Η διαδικασία που περιγράφηκε επαναλαμβάνεται σε κάθε χρονικό βήμα.



Σχήμα 2.7. Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας σύζευξης. Ο δείκτης k αναφέρεται στην αντίδραση που πραγματοποιείται στο δισκίο με την προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία.

Κεφάλαιο 3

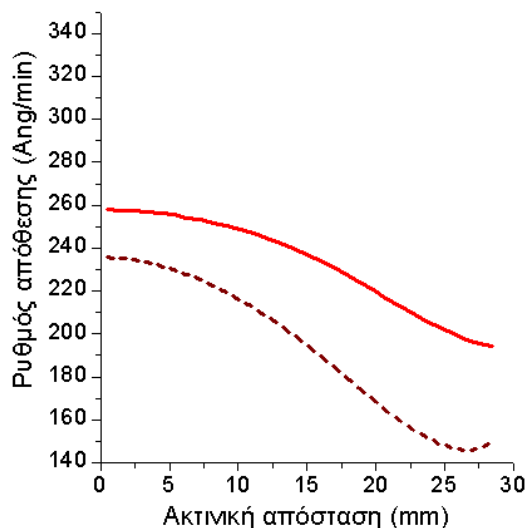
Μεθοδολογία σχεδιασμού

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται η μεθοδολογία σχεδιασμού ομοιόμορφων υμενίων. Αρχικά παρουσιάζεται το φαινόμενο εξάντλησης, επάνω στο οποίο στηρίζεται η μεθοδολογία. Στην συνέχεια, αναφέρονται τα μέτρα ομοιομορφίας τα οποία είναι απαραίτητα για την ποσοτικοποίηση της βελτίωσης της μακροσκοπικής ομοιομορφίας. Τέλος, περιγράφονται τα επιμέρους βήματα της μεθοδολογίας σχεδιασμού.

3.1 Φαινόμενο εξάντλησης

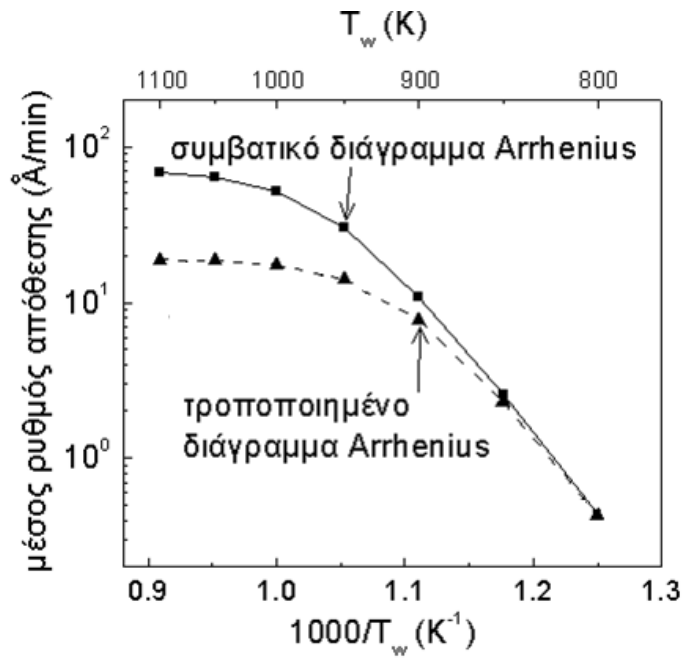
Με τη μεθοδολογία που θα αναπτυχθεί παρακάτω, διερευνάται η βελτίωση της ομοιομορφίας απόθεσης μέσω ενός πρόσθετου βαθμού ελευθερίας. Ο πρόσθετος βαθμός ελευθερίας αξιοποιεί το φαινόμενο εξάντλησης [30] (topography induced loading phenomenon). Σύμφωνα με το φαινόμενο εξάντλησης, παρατηρείται ότι η εισαγωγή μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο μειώνει το ρυθμό απόθεσης, σε σχέση με την περίπτωση επίπεδου δισκίου [29] (χωρίς μικρο-τοπογραφία). Η ποσότητα των αντιδρώντων στη γειτονιά του δισκίου, μειώνεται λόγω της αυξημένης κατανάλωσης που οφείλεται στην αυξημένη ενεργό επιφάνεια λόγω της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός απόθεσης. Το φαινόμενο της εξάντλησης παρατηρείται σε περιοχές όπου το ελέγχον στάδιο της απόθεσης είναι η διάχυση.



Σχήμα 3.1. Φαινόμενο εξάντλησης. Ο ρυθμός απόθεσης στην περίπτωση δίσκου με μικρο-τοπογραφία (διακεκομμένη γραμμή) είναι μειωμένος σε σχέση με την περίπτωση επίπεδου δίσκου (συμπαγής γραμμή).

Στο σχήμα 3.1, παρατηρείται το προφίλ του ρυθμού απόθεσης σε περίπτωση επίπεδου δίσκου (συμπαγής γραμμή), και το αντίστοιχο προφίλ στην περίπτωση δίσκου με μικρο-τοπογραφία (διακεκομμένη γραμμή). Είναι εμφανής η μείωση του ρυθμού απόθεσης λόγω της ύπαρξης της μικρο-τοπογραφίας. Επιπλέον, το εύρος της μείωσης του ρυθμού απόθεσης εξαρτάται από την πυκνότητα των αυλακιών επάνω στο δίσκο. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα των αυλακιών, τόσο μειώνεται ο ρυθμός απόθεσης[31-33].

Η επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στο διάγραμμα Arrhenius φαίνεται στο σχήμα 3.2. Απεικονίζεται το διάγραμμα Arrhenius για την περίπτωση επίπεδου δίσκου (συμβατικό διάγραμμα Arrhenius) και για την περίπτωση δίσκου με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius). Παρατηρείται ότι στην περιοχή διάχυσης, η επίδραση της μικρο-τοπογραφίας είναι έντονη με αποτέλεσμα ο παρατηρούμενος μέσος ρυθμός απόθεσης να είναι σημαντικά μειωμένος. Όσο κινούμαστε προς την περιοχή αντίδρασης, τόσο λιγότερο επιδρά η μικρο-τοπογραφία στο μέσο ρυθμό απόθεσης.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα Arrhenius για συμβατικούς υπολογισμούς (χωρίς μικρο-τοπογραφία) και για υπολογισμούς με μικρο-τοπογραφία.

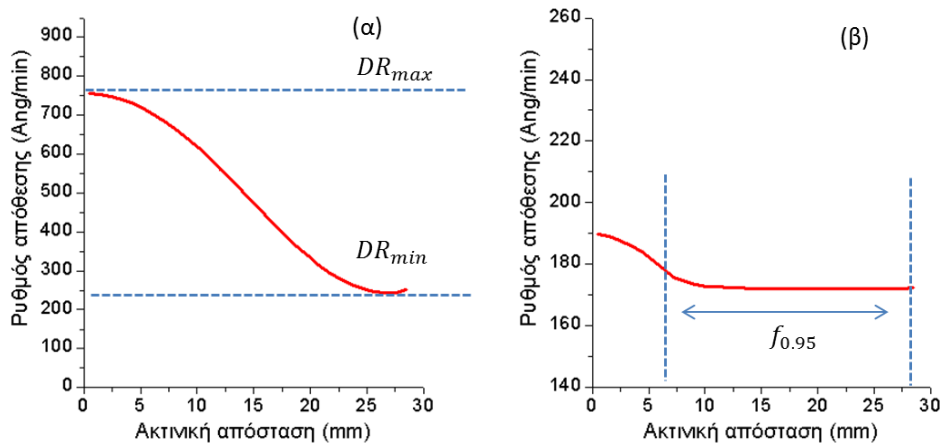
Η προτεινόμενη μεθοδολογία βασίζεται στην εξάρτηση του ρυθμού απόθεσης από την πυκνότητα των αυλακιών. Ο στόχος της βελτίωσης της μακροσκοπικής ομοιομορφίας απόθεσης ανάγεται στην εύρεση κατάλληλης κατανομής πυκνότητας αυλακιών κατά μήκος του δισκίου η οποία οδηγεί στη βέλτιστη δυνατή ομοιομορφία. Το δισκίο εφοδιασμένο με την κατανομή πυκνότητας αυλακιών όπως υπολογίζεται από τη μεθοδολογία καλείται στην πορεία της εργασίας σχεδιασμένο δισκίο ή δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Αντίθετα το συμβατικό δισκίο, στο οποίο η πυκνότητα των αυλακιών είναι σταθερή και ομοιόμορφη κατά μήκος του δισκίου, καλείται δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία.

3.2 Μέτρα ομοιομορφίας

Απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας είναι η εισαγωγή ποσοτικών μέτρων της ομοιομορφίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται τρία μέτρα. Το πρώτο μέτρο, U , ορίζεται ως

$$U = \frac{DR_{min}}{DR_{max}} \quad (3.1)$$

όπου DR_{min} , DR_{max} ο ελάχιστος και ο μέγιστος ρυθμός απόθεσης κατά μήκος της ακτίνας του δισκίου. Όσο το μέτρο U τείνει προς το 1 τόσο αυξάνει η μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης. Το παραπάνω μέτρο δίνει μια πρώτη ένδειξη όσον αφορά την ομοιομορφία της απόθεσης. Ωστόσο, για την ορθή περιγραφή της ομοιομορφίας απαιτείται η εισαγωγή και άλλων μέτρων ομοιομορφίας. Το δεύτερο μέτρο, $f_{U_{th}}$, είναι το κλάσμα της ακτίνας του δισκίου στο οποίο η τιμή U είναι υψηλή και μεγαλύτερη ίση με U_{th} . Το τρίτο μέτρο, $N_{U_{th}}$, είναι ο μέγιστος αριθμός των αυλακιών τα οποία πληρώνονται με ομοιομορφία απόθεσης U μεγαλύτερη ίση με U_{th} . Στους υπολογισμούς που ακολουθούν στα επόμενα κεφάλαια χρησιμοποιούνται τα μέτρα $f_{0.95}$, $N_{0.95}$. Όλοι οι παραπάνω ορισμοί αναφέρονται στην ακτινική διεύθυνση στο δισκίο, καθώς οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε δι-διάστατο (2D) χωρίο με αξονική συμμετρία.



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση των μέτρων U (α) και $f_{0.95}$ (β)

3.3 Ανάπτυξη μεθοδολογίας σχεδιασμού

Η μεθοδολογία σχεδιασμού απαρτίζεται από δύο βήματα. Στο πρώτο βήμα, επιλύεται το μοντέλο της μακρο-κλίμακας, με την ακόλουθη συνοριακή συνθήκη όσον αφορά την κατανάλωση των χημικών συστατικών επάνω στο δισκίο,

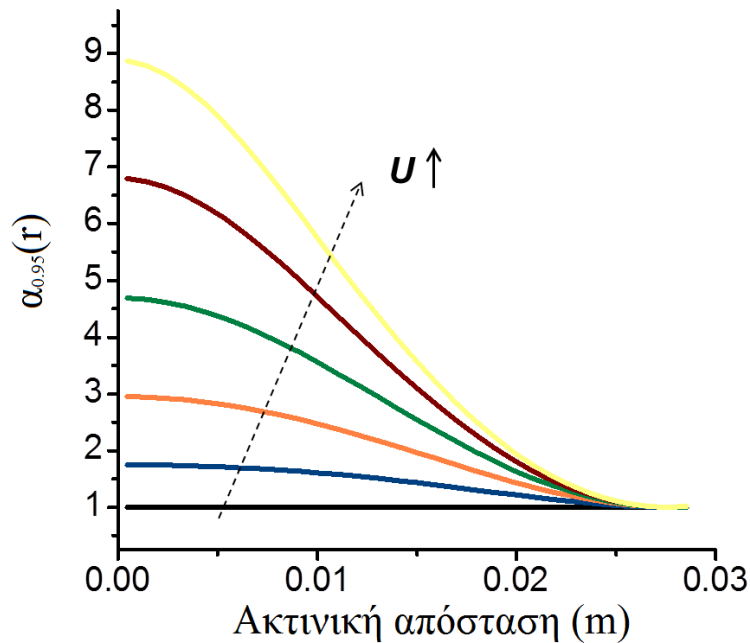
$$\rho D_i \mathbf{n} \cdot \nabla \omega_i = \alpha_{U_{th}} M_i \gamma_i r_{macro}^S \quad (3.2)$$

Η εξίσωση αυτή διαφέρει από τη συμβατική συνοριακή συνθήκη ως προς τον όρο $\alpha_{U_{th}}$, στο δεξί μέλος. Ο όρος αυτός καλείται «συντελεστής διόρθωσης» και υπολογίζεται σε κάθε θέση επάνω στο δισκίο έτσι ώστε η επίλυση του μοντέλου της μακρο-κλίμακας σε συνδυασμό με τη συνοριακή συνθήκη (3.2) και τις υπολογισμένες τιμές $\alpha_{U_{th}}$, να οδηγήσει σε απόθεση με μέτρο ομοιομορφίας $U \geq U_{th}$.

Ο υπολογισμός του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $\alpha_{U_{th}}(r)$, όπου r η απόσταση κατά την ακτινική διεύθυνση, γίνεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας. Σε κάθε επανάληψη, το μοντέλο μακρο-κλίμακας επιλύεται με διαφορετικό $\alpha_{U_{th}}(r)$. Ο συντελεστής $\alpha_{U_{th}}(r)^{(k+1)}$, δηλαδή ο συντελεστής $\alpha_{U_{th}}(r)$ στην επανάληψη $k+1$, προκύπτει από το συντελεστή $\alpha_{U_{th}}(r)^{(k)}$ ως εξής,

$$\alpha_{U_{th}}(r)^{(k+1)} = \frac{DR(r)^{(k)}}{DR(r)_{min}^{(k)}} \alpha_{U_{th}}(r)^{(k)} \quad (3.3)$$

όπου $DR(r)^{(k)}$ είναι ο τοπικός ρυθμός απόθεσης στη θέση r , και $DR(r)_{min}^{(k)}$ είναι ο ελάχιστος ρυθμός απόθεσης που παρατηρείται κατά την ακτινική διεύθυνση του δισκίου. Σε κάθε επανάληψη η ομοιομορφία του ρυθμού απόθεσης αυξάνει και η διαδικασία τερματίζεται όταν επιτευχθεί η επιθυμητή ομοιομορφία U_{th} . Στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται ένα παράδειγμα καμπυλών $\alpha_{U_{th}}(r)$ που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διαδικασίας. Αρχικά ο συντελεστής διόρθωσης είναι παντού ίσος με 1 (μαύρη γραμμή). Στις επόμενες επαναλήψεις, υπολογίζεται νέα κατανομή του συντελεστή διόρθωσης σύμφωνα με την εξίσωση (3.3) της επαναληπτικής διαδικασίας. Η τελευταία κατανομή (κίτρινη γραμμή) ικανοποιεί το κριτήριο ομοιομορφίας $U \geq U_{th}$. Στους υπολογισμούς που ακολουθούν, ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης γίνεται με κριτήριο ομοιομορφίας $U \geq 0.995$.



Σχήμα 3.4. Καμπύλες $\alpha_{0.95}(r)$ που προκύπτουν κατά την επαναληπτική διαδικασία.

Πρέπει να τονιστεί ότι ο συντελεστής $\alpha_{U_{th}}(r)$ είναι μια μαθηματική συνάρτηση που επιβάλλεται στη συνοριακή συνθήκη έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη απόθεση, και υπολογίζεται μόνο μέσω του μοντέλου της μακροκλίμακας. Αντίθετα, ο συντελεστής ενεργού κατανάλωσης ε πηγάζει από την αυξημένη κατανάλωση των συστατικών στο δισκίο λόγω της μικρο-τοπογραφίας, και υπολογίζεται από τη σύζευξη των μοντέλων μικρο- και μακρο-κλίμακας.

Ο συντελεστής διόρθωσης $\alpha_{U_{th}}(r)$ δείχνει ουσιαστικά την απαιτούμενη τοπική αύξηση της κατανάλωσης των συστατικών, έτσι ώστε η απόθεση να είναι ομοιόμορφη. Στο δεύτερο βήμα της μεθοδολογίας, επιχειρείται η συσχέτιση του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $\alpha_{U_{th}}(r)$ με την τοπική πυκνότητα των αυλακιών επάνω στο δισκίο. Η συσχέτιση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι η εισαγωγή μικρο-τοπογραφίας αυξάνει την διαθέσιμη προς απόθεση επιφάνεια, με αποτέλεσμα την αύξηση της τοπικής κατανάλωσης. Αυτό που επιδιώκεται πλέον είναι η εύρεση της κατάλληλης πυκνότητας αυλακιών, έτσι ώστε να αναπαραχθεί η διόρθωση $\alpha_{U_{th}}(r)$. Στο σημείο αυτό, γίνεται η θεώρηση ότι η τιμή του συντελεστή διόρθωσης αντιστοιχεί στο λόγο της τοπικής (στη θέση r) πραγματικής επιφάνειας σε δισκίο με μικρο-τοπογραφία ως προς την επιφάνεια που προκύπτει από την προβολή της

πραγματικής επιφάνειας σε επίπεδο δισκίο. Πρακτικά, εξισώνεται η αύξηση της διαθέσιμης προς απόθεση επιφάνειας με την αύξηση της κατανάλωση των συστατικών.

Αν $\alpha_{U_{th,j}}$ είναι η τοπική τιμή του συντελεστή $\alpha_{U_{th}}$ στο επιφανειακό κελί j , το πλήθος των αυλακιών στο κελί j δίνεται από τη σχέση,

$$\frac{N_j}{\bar{A}_j} = \frac{\alpha_{U_{th,j}}(\bar{A}_j + 2ARw) - \bar{A}_j}{2\bar{A}_jARw} \quad (3.4)$$

όπου \bar{A}_j η επιφάνεια του επιφανειακού κελιού j , w το πλάτος του αυλακιού και AR (aspect ratio) ο λόγος ασυμμετρίας (βάθος/πλάτος) του αυλακιού. Κατά το σχεδιασμό της μικρο-τοπογραφίας, όλα τα αυλάκια είναι πανομοιότυπα και έχουν πλάτος w και βάθος wAR . Η εξαγωγή της σχέσης (3.4) βασίζεται στο ακόλουθο σκεπτικό: σε κάθε επιφανειακό κελί j , θεωρείται ότι

$$\alpha_{U_{th,j}} = \frac{E_{N_j}}{E_0} \quad (3.5)$$

όπου E_0 και E_{N_j} αντιστοιχούν στη διαθέσιμη προς απόθεση επιφάνεια σε κελί που περιέχει 1 και N_j αυλάκια αντίστοιχα. Επομένως, ισχύει ότι

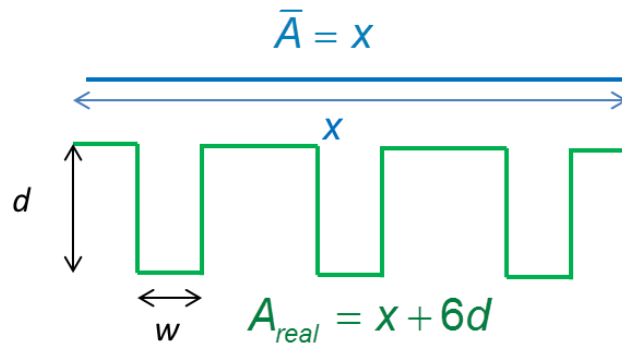
$$E_0 = \bar{A}_j + 2ARw \quad (3.6)$$

και

$$E_{N_j} = \bar{A}_j + 2N_jARw \quad (3.7)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, εξάγεται η εξίσωση (3.4).

Στο σχήμα 3.5 απεικονίζεται ένα παράδειγμα γεωμετρίας για τη διασαφήνιση της συσχέτισης του συντελεστή διόρθωσης με τις επιφάνειες της τοπογραφίας. Με πράσινο χρώμα φαίνεται η πραγματική επιφάνεια (A_{real}) των αυλακιών στα οποία γίνεται η απόθεση, ενώ με μπλε χρώμα η προβαλλόμενη επιφάνεια (\bar{A}). Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι επιφάνειες είναι ίσες με,



Σχήμα 3.5. Παράδειγμα γεωμετρίας δισκίου με μικρο-τοπογραφία. Με το πράσινο χρώμα απεικονίζεται η πραγματική επιφάνεια διαθέσιμη προς απόθεση, ενώ με μπλε χρώμα η προβολή της πραγματικής επιφάνειας.

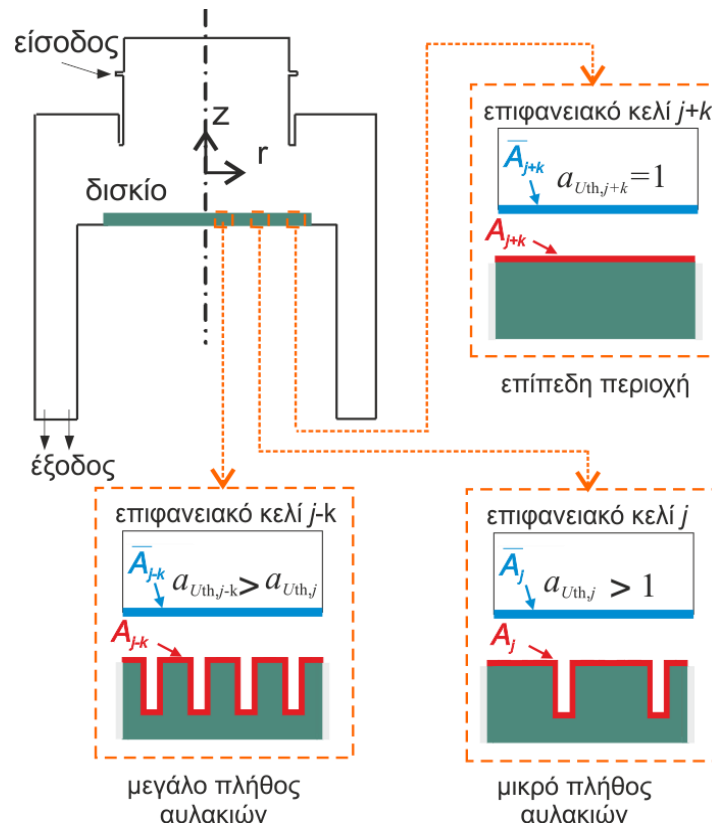
$$\bar{A} = x \quad (3.8)$$

$$A_{real} = x + 6d \quad (3.9)$$

όπου d το βάθος των αυλακιών. Επομένως, σε αυτήν την περίπτωση ο συντελεστής διόρθωσης υπολογίζεται ως εξής,

$$\alpha = \frac{A_{real}}{\bar{A}} \Rightarrow \alpha = \frac{x+6d}{x} \quad (3.10)$$

Στο τέλος του δεύτερου βήματος της μεθοδολογίας, έχουμε καταλήξει σε δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η πυκνότητα των αυλακιών σε κάθε θέση επάνω στο δισκίο είναι τέτοια ώστε να αναπαράγεται η κατανομή $\alpha_{U_{th}}(r)$ που έχει υπολογιστεί από το πρώτο βήμα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6, σε περιοχές του δισκίου όπου απαιτείται υψηλή τιμή του συντελεστή διόρθωσης $\alpha_{U_{th}}$, η πυκνότητα των αυλακιών είναι αυξημένη. Αντίθετα, σε περιοχές του δισκίου όπου απαιτείται χαμηλή τιμή του συντελεστή διόρθωσης $\alpha_{U_{th}}$, η πυκνότητα των αυλακιών είναι μειωμένη.



Σχήμα 3.6. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα ΧΑΑ όπου εφαρμόζεται το υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων: Η μακρο-κλίμακα του κύριου όγκου του αντιδραστήρα και η μικρο-κλίμακα της τοπογραφίας επάνω στο δισκίο. Για επίπεδες περιοχές $a_{U_{th}} = 1$. Όσο αυξάνει η διαθέσιμη προς απόθεση επιφάνεια, τόσο αυξάνει η τοπική τιμή του $a_{U_{th}}$.

Σημειώνεται ότι υπάρχει ένα μέγιστο πλήθος αυλακιών που χωράει σε κάθε επιφανειακό κελί, το οποίο εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αυλακιού και του επιφανειακού κελιού. Θεωρώντας μια ομοιόμορφη κατανομή αυλακιών με περίοδο $2w$, η μέγιστη πυκνότητα αυλακιών που μπορεί να επιτευχθεί είναι $1/2w$. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως η υπολογιζόμενη επιφανειακή πυκνότητα των αυλακιών, σύμφωνα με την εξίσωση (3.4), είναι εφικτή όταν

$$a_{U_{th,j}} \leq AR + 1 \tag{3.11}$$

Στις περιοχές του δισκίου όπου δεν ικανοποιείται η παραπάνω ανισότητα, η πυκνότητα των αυλακιών τίθεται ίση με την μέγιστη δυνατή. Αυτό φυσικά σημαίνει ότι στις περιοχές αυτές, δεν είναι δυνατό να αναπαραχθεί πιστά η υπολογιζόμενη κατανομή $a_{U_{th}}(r)$ βάση του πρώτου βήματος της μεθοδολογίας. Το γεγονός αυτό περιορίζει το εύρος βελτίωσης της ομοιομορφίας απόθεσης.

Κεφάλαιο 4

Υπολογιστική προσομοίωση- Αποτελέσματα

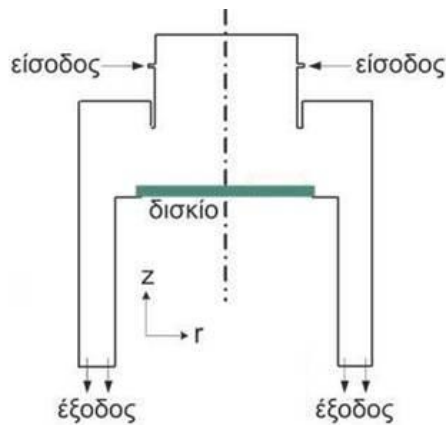
Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας σχεδιασμού ομοιόμορφων υμενίων. Αρχικά αναφέρονται οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά του συστήματος προσομοίωσης. Ακολουθεί ο υπολογισμός του διαγράμματος Arrhenius και παρουσιάζονται προσομοιώσεις που αφορούν επίπεδο δισκίο απόθεσης. Έπειτα αναλύεται εκτενώς η εφαρμογή της μεθοδολογίας σχεδιασμού για διάφορες θερμοκρασίες δισκίου και γεωμετρίες μικρο-τοπογραφίας. Παρατίθεται επιπλέον η ποσοτική επίδραση της μεθοδολογίας στη μακροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης, μέσω των μέτρων ομοιομορφίας. Το κεφάλαιο κλείνει με μία πρακτική αξιολόγηση της μεθοδολογίας σχεδιασμού.

4.1 Εφαρμογή στη χημική απόθεση αλουμινίου

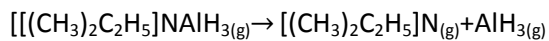
4.1.1 Συνθήκες αντιδραστήρα ΧΑΑ

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε κατακόρυφος αντιδραστήρας ΧΑΑ ψυχρών εξωτερικών τοιχωμάτων. Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται ο παραπάνω αντιδραστήρας. Το φέρον αέριο είναι άζωτο (N_2) και η πρόδρομη ένωση για την απόθεση αλουμινίου (Al) είναι DMEEA $[(CH_3)_2C_2H_5]AlH_3(g)$. Το κλάσμα μάζας του DMEEA στην είσοδο είναι 0.021. Η ολική παροχή του αέριου μίγματος είναι 6.44×10^{-6} kg/s και εισέρχεται σε θερμοκρασία 338 K. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 1333 Pa. Η ακτίνα του δισκίου απόθεσης είναι 29.1 mm.

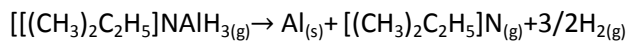


Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα XAA που χρησιμοποιήθηκε για την υπολογιστική προσομοίωση.

Στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα μία ογκομετρική αντίδραση,



και μία επιφανειακή αντίδραση,



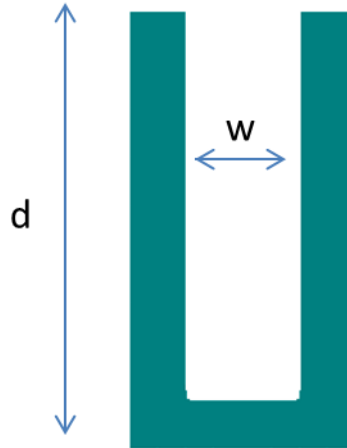
Η ενέργεια ενεργοποίησης για την ογκομετρική αντίδραση είναι 4.01×10^7 J/kmol [34] και για την επιφανειακή αντίδραση 2.22×10^7 J/kmol [35].

4.1.2 Μικρο-τοπογραφία του δισκίου απόθεσης

Η μικρο-τοπογραφία του δισκίου απόθεσης αποτελείται από αυλάκια. Για την γεωμετρική περιγραφή των αυλακίων, απαιτείται ο προσδιορισμός του πλάτους (w) και του

βάθους (d), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει την γεωμετρία των αυλακιών είναι ο λόγος ασυμμετρίας τους (AR), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του βάθους προς το ύψος,

$$AR = \frac{d}{w} \quad (4.1)$$



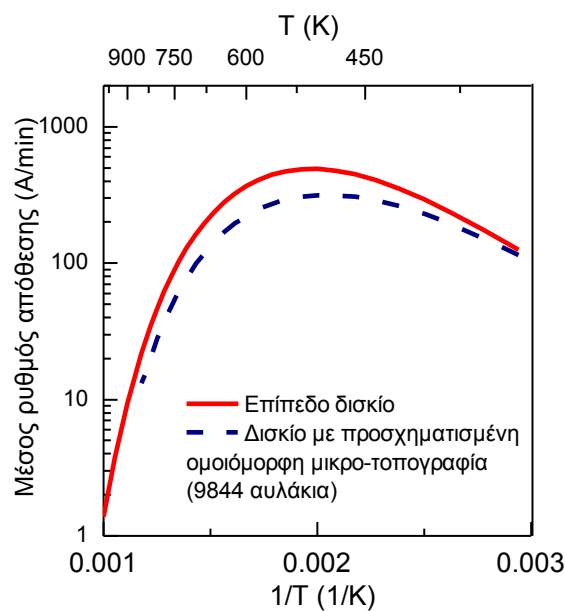
Σχήμα 4.2. Τυπικό αυλάκι της μικρο-τοπογραφίας.

Πρέπει να τονιστεί ότι σε κάθε προσομοίωση, η μικρο-τοπογραφία αποτελείται από αυλάκια πανομοιότυπης γεωμετρίας. Οι υπολογισμοί αφορούν αυλάκια με πλάτος $1\mu\text{m}$ και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4 και 8.

4.2 Διάγραμμα Arrhenius

Αφετηρία των υπολογισμών αποτελεί η κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius για τις συνθήκες που έχουν αναφερθεί. Υπενθυμίζεται ότι στο γράφημα Arrhenius απεικονίζεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας του δισκίου. Το γράφημα Arrhenius που προέκυψε φαίνεται στο σχήμα 4.3. Η συμπαγής καμπύλη αφορά επίπεδο δισκίο χωρίς μικρο-τοπογραφία (συμβατικοί υπολογισμοί). Παρατηρείται μία καμπύλη με «σχήμα καμπάνας» με σημείο μέγιστου ρυθμού απόθεσης κοντά στα 500 K ($DR_{\text{max}}=490\text{ \AA}/\text{min}$). Για

Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500 K ο ρυθμός μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ογκομετρική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παράλληλα με την αντίδραση απόθεσης στη στερεά φάση. Συγκεκριμένα, σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος η ογκομετρική αντίδραση πραγματοποιείται με αρκετά μεγαλύτερη ταχύτητα σε σχέση με την επιφανειακή αντίδραση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα του αντιδρώντος που είναι διαθέσιμη προς απόθεση στην επιφάνεια του δισκίου να είναι αρκετά μειωμένη λόγω της κατανάλωσης της στην αέρια φάση .



Σχήμα 4.3. Διάγραμμα Arrhenius για την περίπτωση επίπεδου δισκίου (συμπαγής γραμμή) και δισκίου με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία (διακεκομμένη γραμμή).

Η διακεκομμένη γραμμή αφορά δισκίο με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία. Η μικρο-τοπογραφία αποτελείται από 9844 αυλάκια ομοιόμορφα τοποθετημένα. Οι υπολογισμοί φανερώνουν την επίδραση της μικρο-τοπογραφίας στο διάγραμμα Arrhenius. Σημειώνεται πως συνθήκες της απόθεσης δεν μεταβάλλονται σε σχέση με την περίπτωση του επίπεδου δισκίου. Για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius, ο μέσος ρυθμός απόθεσης κατά μήκος του δισκίου υπολογίζεται ως,

$$\text{Μέσος ρυθμός απόθεσης} = \frac{1}{L} \int_L \frac{M_x}{\rho_x} r^s dL$$

(4.2)

όπου ρ_x και M_x η πυκνότητα και το μοριακό βάρος του αποτιθέμενου υλικού. Το L και το r^s εξαρτώνται από το είδος των υπολογισμών. Στους συμβατικούς υπολογισμούς το L είναι η επιφάνεια του επίπεδου δισκίου και r^s ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης υπολογισμένος σε αυτήν την επιφάνεια. Στην περίπτωση των υπολογισμών με ύπαρξη μικρο-τοπογραφίας το L είναι η επιφάνεια με την μικρο-τοπογραφία και r^s ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης υπολογισμένος στην επιφάνεια με μικρο-τοπογραφία.

Η ύπαρξη της μικρο-τοπογραφίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργού επιφάνειας για απόθεση και –παρόλο που η κατανάλωση του αντιδρώντος αυξάνει- ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται εξ' αιτίας του φαινομένου εξάντλησης που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περιοχή διάχυσης.

Η μεθοδολογία σχεδιασμού θα εφαρμοστεί στην συνέχεια για τρεις θερμοκρασίες:

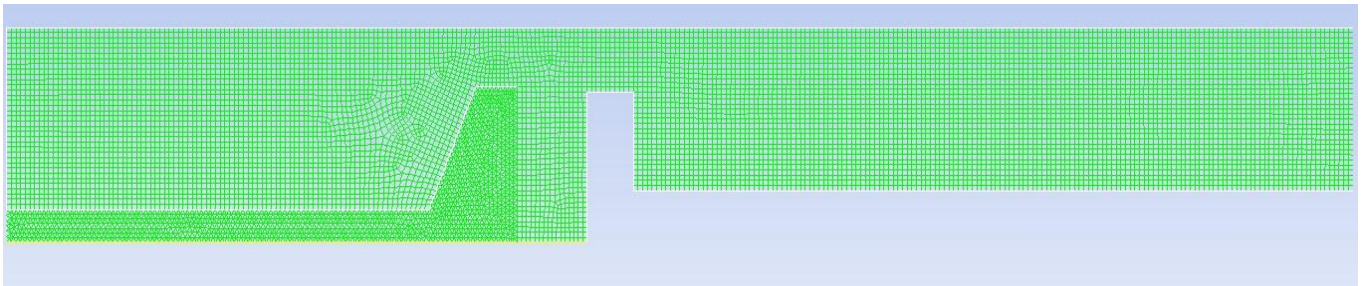
1. 380 K
2. 500 K
3. 580 K

Όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα Arrhenius, η πρώτη θερμοκρασία (380 K) αντιστοιχεί στην αρχή της μεταβατικής περιοχής, η δεύτερη θερμοκρασία (500 K) στην αρχή της περιοχής διάχυσης και η τρίτη θερμοκρασία (580 K) στην περιοχή διάχυσης.

4.3 Απόθεση σε επίπεδο δισκίο

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η χημική απόθεση από ατμό σε επίπεδο δισκίο (χωρίς μικρο-τοπογραφία) για τις τρεις θερμοκρασίες. Όπως έχει αναφερθεί, η θερμοκρασία του δισκίου απόθεσης είναι καθοριστική για την κατανομή του ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου και για την ομοιομορφία των αναπτυσσόμενων υμενίων.

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το πλέγμα (mesh) του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις μέσω του Fluent. Το πλέγμα αποτελείται από 11625 κελιά.



Σχήμα 4.4. Το πλέγμα του αντιδραστήρα ΧΑΑ.

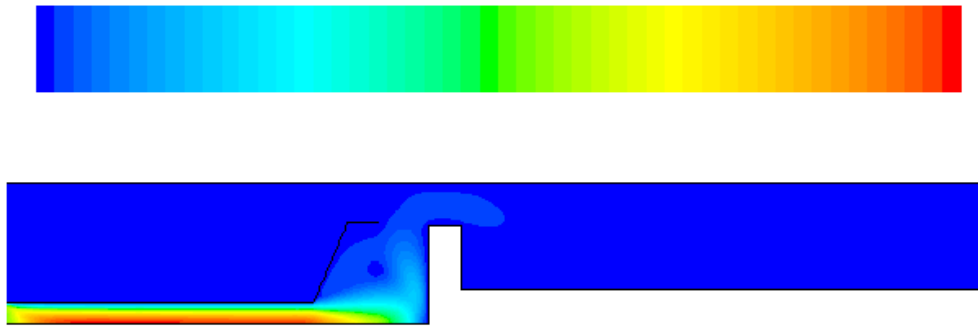
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται το πεδίο ταχύτητας, το πεδίο θερμοκρασίας καθώς και η κατανομή του κλάσματος μάζας του αντιδρώντος μέσα στον αντιδραστήρα για τις τρεις θερμοκρασίες.

4.3.1 Θερμοκρασία δισκίου: 380 K

0.00e+00

Velocity Magnitude (m/s)

6.88e+00

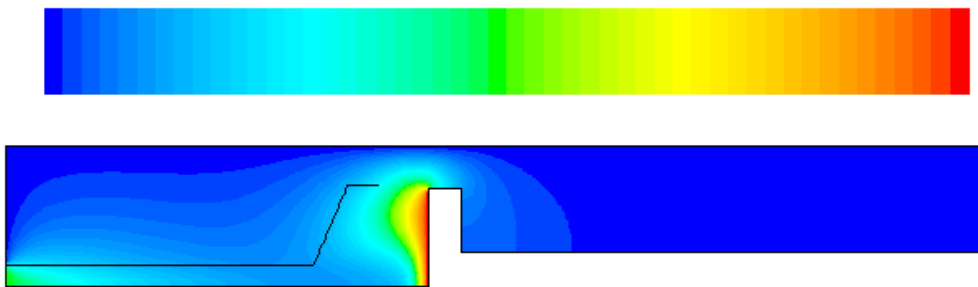


Σχήμα 4.5. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 K.

2.98e+02

Temperature (k)

3.80e+02

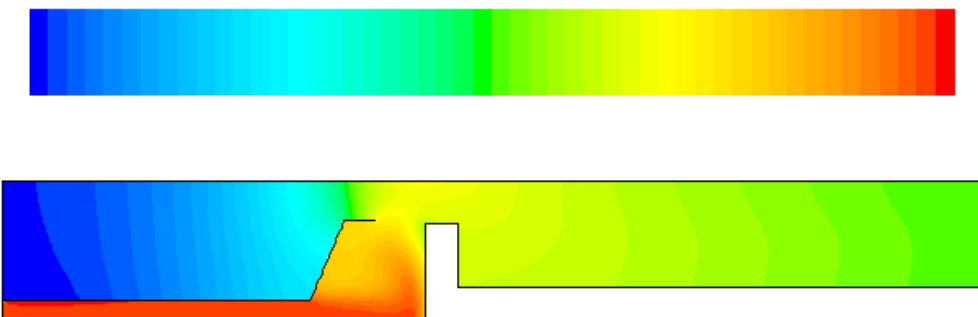


Σχήμα 4.6. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 K.

5.15e-03

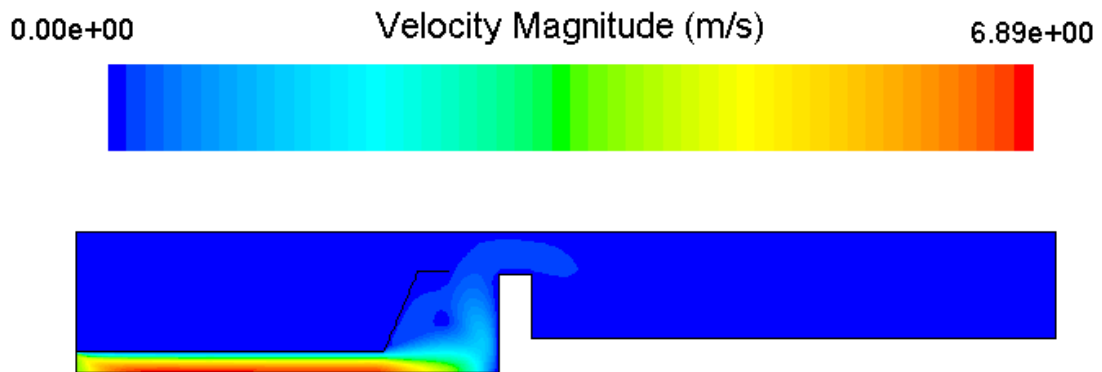
Mass fraction of dmeaa

2.23e-02

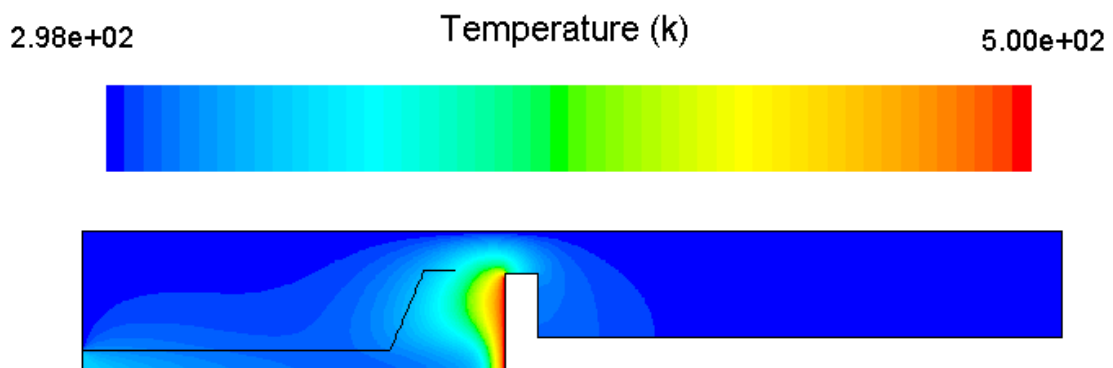


Σχήμα 4.7. Κατανομή κλάσματος μάζας του αντιδρώντος (dmeaa) για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 K.

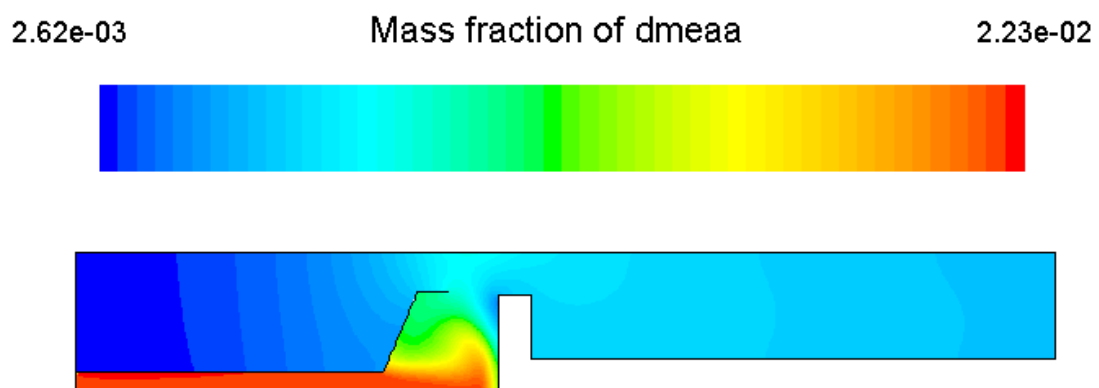
4.3.2 Θερμοκρασία δισκίου: 500 K



Σχήμα 4.8. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 500 K.



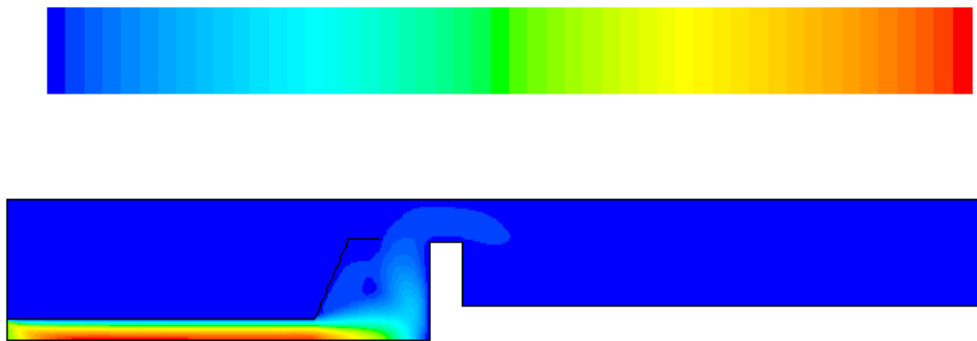
Σχήμα 4.9. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 500 K.



Σχήμα 4.10. Κατανομή κλάσματος μάζας του αντιδρώντος (dmeaa) για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 500 K.

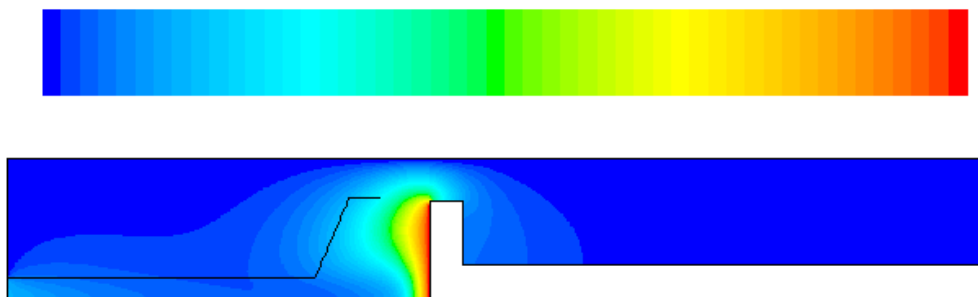
4.3.3 Θερμοκρασία δισκίου: 580 K

0.00e+00 Velocity Magnitude (m/s) 6.89e+00



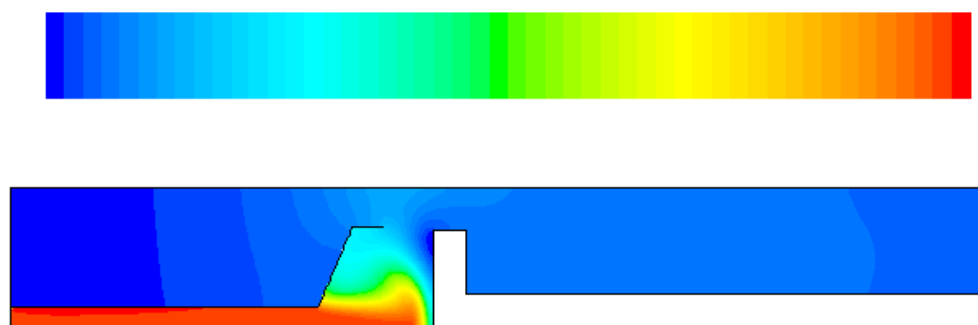
Σχήμα 4.11. Πεδίο ταχύτητας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 580 K.

2.98e+02 Temperature (k) 5.80e+02



Σχήμα 4.12. Πεδίο θερμοκρασίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 580 K.

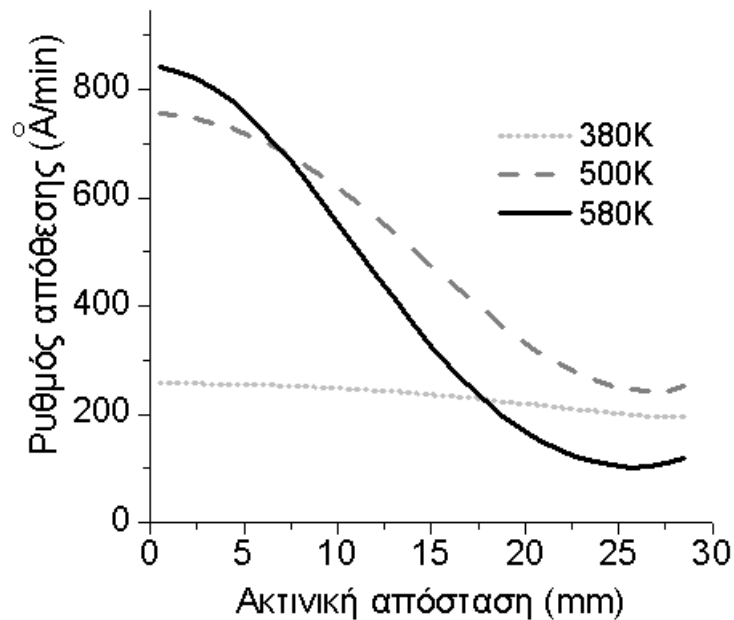
1.07e-03 Mass fraction of dmeaa 2.23e-02



Σχήμα 4.13. Κατανομή κλάσματος μάζας του αντιδρώντος (dmeaa) για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 580 K.

4.3.4 Μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης

Στο σχήμα 4.14 απεικονίζεται ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για τις παραπάνω θερμοκρασίες δισκίου απόθεσης. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της θερμοκρασίας του δισκίου απόθεσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απόθεσης, η οποία όμως συνοδεύεται από έντονη μείωση της μακροσκοπικής ομοιομορφίας απόθεσης.



Σχήμα 4.14. Κατανομή του ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για θερμοκρασίες δισκίου 380 K, 500 K και 580 K.

Ο συντελεστής ομοιομορφίας U υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση:

- $U = 0.75$ (380 K)
- $U = 0.32$ (500 K)
- $U = 0.12$ (580 K)

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$ είναι:

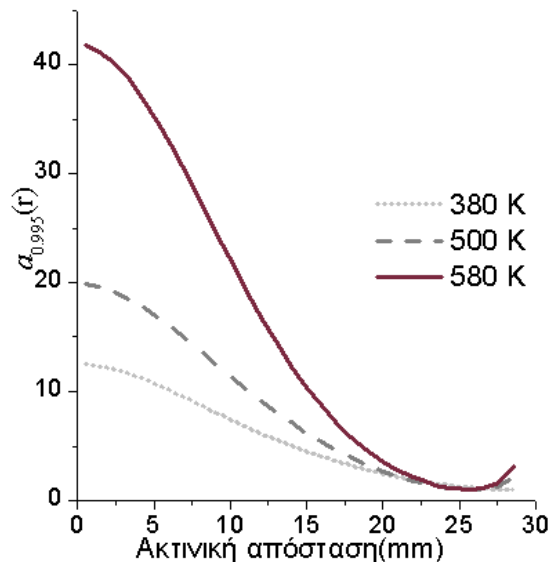
- $f_{0.95} = 0.41$ (380 K)
- $f_{0.95} = 0.20$ (500 K)

- $f_{0.95} = 0.13$ (580 K)

4.4 Εφαρμογή της μεθοδολογίας σχεδιασμού

4.4.1 Μικρο-τοπογραφία με αυλάκια λόγου ασυμμετρίας 4

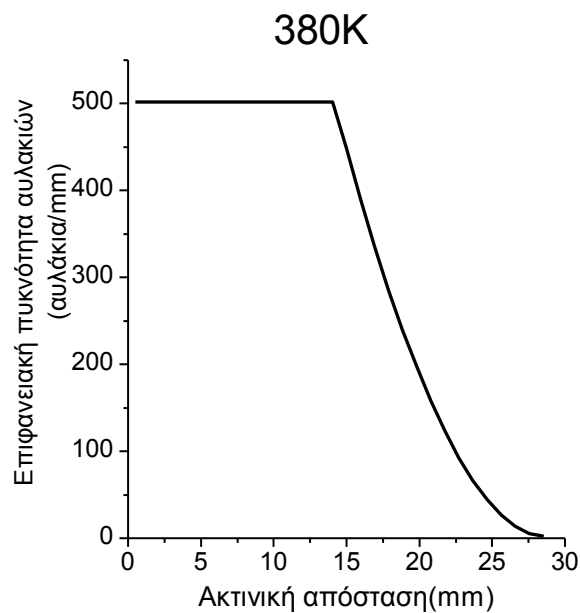
Η καρδιά της μεθοδολογίας είναι ο υπολογισμός του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $a_{0.995}(r)$ όπως περιγράφεται από το πρώτο βήμα της μεθοδολογίας. Το σχήμα 4.15 εμπεριέχει τα αποτελέσματα για το συντελεστή $a_{0.995}(r)$ (a που οδηγεί σε $U \geq 0.995$) σύμφωνα με την επαναληπτική διαδικασία που έχει αναφερθεί για τις τρεις θερμοκρασίες. Δεδομένου ότι η ομοιομορφία του ρυθμού απόθεσης μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, αναμένεται ότι υψηλότερες τιμές $a_{0.995}(r)$ απαιτούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τους υπολογισμούς: για θερμοκρασία 380 K, οι τιμές $a_{0.995}(r)$ κυμαίνονται μεταξύ 1 και 12.5. Για θερμοκρασία 500 K, οι τιμές $a_{0.995}(r)$ κυμαίνονται μεταξύ 1 και 20. Για θερμοκρασία 580 K, οι τιμές $a_{0.995}(r)$ κυμαίνονται μεταξύ 1 και 42.



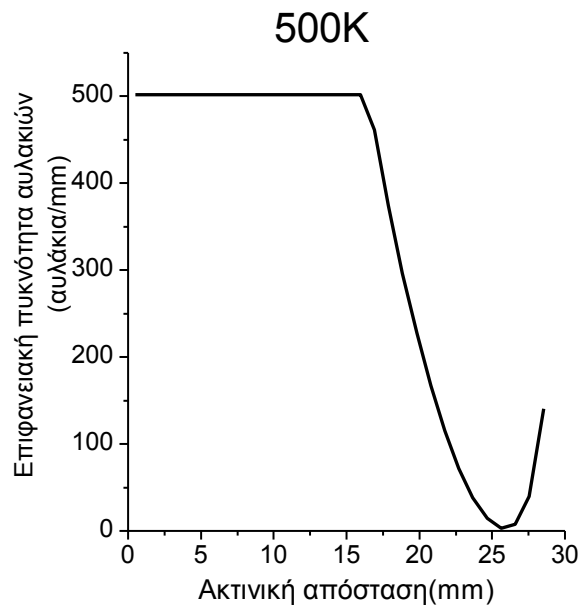
Σχήμα 4.15. $a_{0.995}(r)$ για θερμοκρασίες δισκίου 380 K, 500 K, 580 K

Το επόμενο βήμα της μεθοδολογίας είναι να υπολογιστεί η τοπική πυκνότητα των αυλακιών έτσι ώστε να αναπαράγεται η κατανομή $a_{0.995}(r)$. Βάσει της εξίσωσης (3.4), υπολογίζεται το πλήθος των αυλακιών σε κάθε κελί του δισκίου.

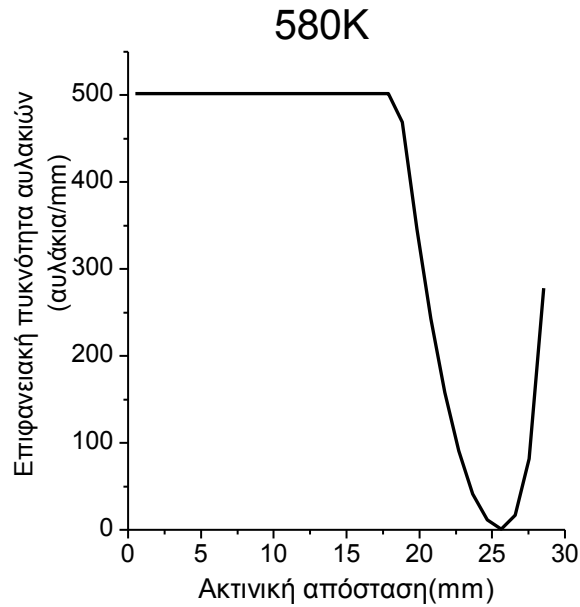
Σε περιοχές του δισκίου όπου το υπολογισμένο πλήθος αυλακιών υπερβαίνει το μέγιστο δυνατό, το πλήθος των αυλακιών τίθεται ίσο με το μέγιστο δυνατό. Τα αποτελέσματα για τις τρεις θερμοκρασίες φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 4.16. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 380 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.



Σχήμα 4.17. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.



Σχήμα 4.18. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακίων για θερμοκρασία δισκίου 580 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4.

Τα αυλάκια στους συγκεκριμένους υπολογισμούς έχουν τις ακόλουθες γεωμετρικές διαστάσεις:

- Πλάτος (w): 1μm
- Λόγος ασυμμετρίας (AR): 4

Σύμφωνα με την εξίσωση (3.11), η μέγιστη τιμή του συντελεστή διόρθωσης που μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή μέγιστης πυκνότητας μικροτοπογραφίας είναι $\alpha_{max} = 9$.

Η προσεκτική παρατήρηση των καμπυλών της τοπικής πυκνότητας των αυλακίων συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου οδηγεί στον εντοπισμό δύο διακριτών περιοχών επάνω στο δισκίο:

1. Η περιοχή επάνω στο δισκίο όπου ο αριθμός των αυλακίων σε κάθε επιφανειακό κελί είναι μικρότερος του μέγιστου δυνατού.
2. Η περιοχή επάνω στο δισκίο όπου ο αριθμός των αυλακίων σε κάθε επιφανειακό κελί είναι ίσος με το μέγιστο δυνατό.

Η περιοχή (1) καλείται «ενεργή περιοχή». Στην περιοχή αυτή, η τοπική πυκνότητα των αυλακιών στα επιφανειακά κελιά του δισκίου οδηγεί σε πιστή αναπαραγωγή της κατανομής $a_{0,995}(r)$. Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, σε αυτήν την περιοχή του δισκίου η μεθοδολογία σχεδιασμού πετυχαίνει άριστα αποτελέσματα μακροσκοπικής ομοιομορφίας.

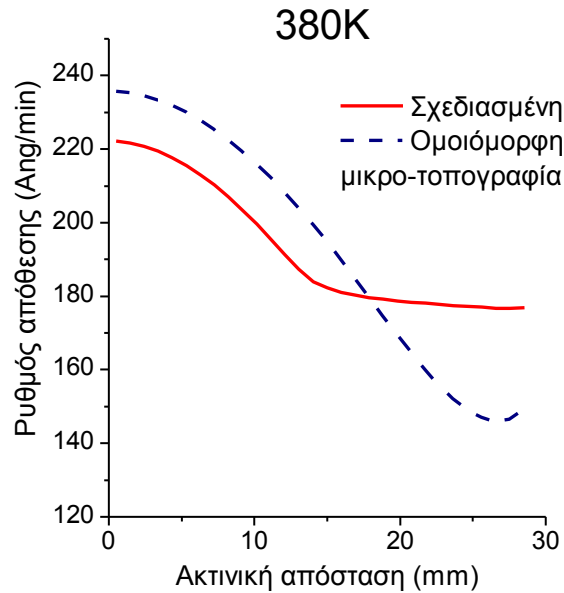
Αντίθετα, στην περιοχή του δισκίου (2) δεν πετυχαίνεται η πιστή αναπαραγωγή της κατανομής $a_{0,995}(r)$. Ο λόγος είναι ότι η προβλεπόμενη τοπική πυκνότητα των αυλακιών που απαιτείται για την πιστή αναπαραγωγή της κατανομής $a_{0,995}(r)$ είναι μεγαλύτερη της μέγιστης δυνατής. Αναγκαστικά πλέον η τοπική πυκνότητα των αυλακιών τίθεται ίση με τη μέγιστη δυνατή. Σε αυτήν την περιοχή η μεθοδολογία σχεδιασμού δεν πετυχαίνει την επιθυμητή ομοιομορφία.

Τα όρια της ενεργού περιοχής για τις τρεις θερμοκρασίες δισκίου είναι,

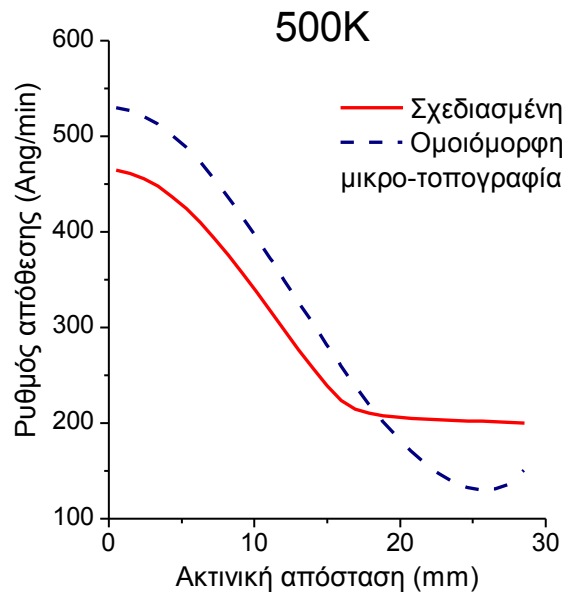
- $r = 14.28 - 29.1$ mm (380 K)
- $r = 16.92 - 29.1$ mm (500 K)
- $r = 18.85 - 29.1$ mm (580 K)

Η εντονότερη ανομοιομορφία σε αυξημένες θερμοκρασίες επιβάλλει μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή διόρθωσης $a_{0,995}(r)$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τιμή του $a_{0,995}(r)$ να υπερβαίνει σε μεγαλύτερη περιοχή του δισκίου την τιμή a_{max} (η μέγιστη τιμή του συντελεστή διόρθωσης που μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή μέγιστης πυκνότητας μικρο-τοπογραφίας). Συνέπεια των παραπάνω είναι να μειώνεται το μέγεθος της ενεργού περιοχής, όπως επιβεβαιώνεται και από τους υπολογισμούς.

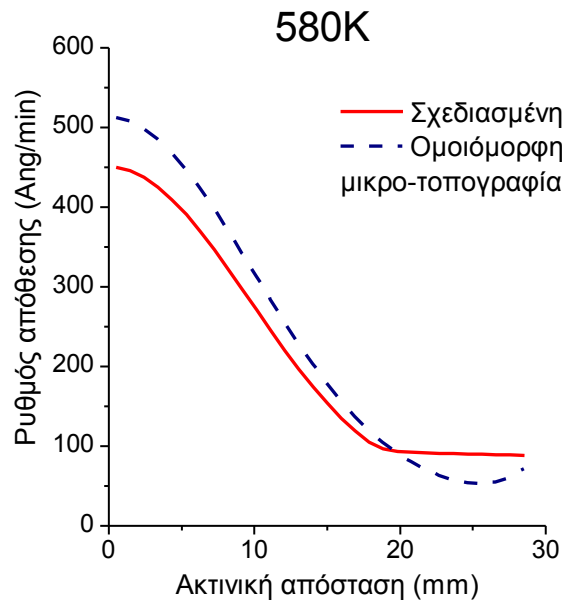
Έπειτα, η σχεδιασμένη κατανομή της πυκνότητας των αυλακιών κατά μήκος του δισκίου τροφοδοτείται στο υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων. Στα σχήματα 4.19-4.21 απεικονίζονται οι ρυθμοί απόθεσης που προκύπτουν συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για τις τρεις θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.19. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 380 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 9844.



Σχήμα 4.20. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 500 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 10394.



Σχήμα 4.21. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δίσκο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δίσκο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 580 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 11180.

Στο σχήμα 4.19 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας για θερμοκρασία δισκίου απόθεσης 380 K. Η συμπαγής γραμμή αφορά το σχεδιασμένο δίσκο. Παρατηρείται ότι στην ενεργή περιοχή του δισκίου ($r = 14.28 - 29.1$ mm), η μεθοδολογία επιφέρει πολύ καλή μακροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης. Στο υπόλοιπο μέρος του δισκίου η υψηλή μακροσκοπική ομοιομορφία δεν πετυχαίνεται.

Ο ολικός αριθμός των αυλακιών επάνω στο δίσκο ισούται με 9844 υπολογίζεται με άθροιση του αριθμού των αυλακιών N_j (εξίσωση (3.4)) σε όλα τα επιφανειακά κελιά. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται ο ρυθμός απόθεσης σε δίσκο όπου τα 9844 αυλάκια έχουν διαταχθεί ομοιόμορφα (ομοιόμορφο δίσκο). Για την περίπτωση του ομοιόμορφου δισκίου, ο συντελεστής ομοιομορφίας U είναι $U=0.62$. Αναδιατάσσοντας τα αυλάκια σύμφωνα με τη σχεδιασμένη κατανομή πυκνότητας, η μακροσκοπική ομοιομορφία βελτιώνεται και ο συντελεστής ομοιομορφίας U λαμβάνει την τιμή $U=0.75$.

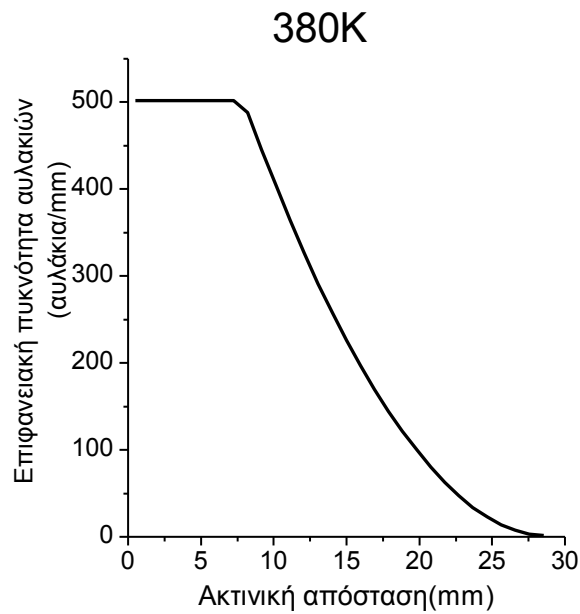
Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα και για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες δισκίου απόθεσης. Όσον αφορά την θερμοκρασία των 500 K η ομοιόμορφη κατανομή 10394 αυλακιών οδηγεί σε απόθεση με συντελεστή ομοιομορφίας $U=0.24$. Η αναδιάταξη των αυλακιών σύμφωνα με την σχεδιασμένη κατανομή πυκνότητας οδηγεί σε απόθεση με συντελεστή ομοιομορφίας $U=0.43$. Τέλος, για θερμοκρασία 580 K, υπολογίστηκε ότι η ομοιόμορφη κατανομή 11180 αυλακιών οδηγεί σε απόθεση με συντελεστή ομοιομορφίας $U=0.10$. Η αναδιάταξη των αυλακιών σύμφωνα με τη σχεδιασμένη κατανομή πυκνότητας οδηγεί σε απόθεση με συντελεστή ομοιομορφίας $U=0.19$.

Παρατηρείται σε κάθε περίπτωση αύξηση της μακροσκοπικής ομοιομορφίας μέσω της μεθοδολογίας σχεδιασμού. Το εύρος της βελτίωσης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του δισκίου απόθεσης καθώς και των γεωμετρικών διαστάσεων της μικρο-τοπογραφίας.

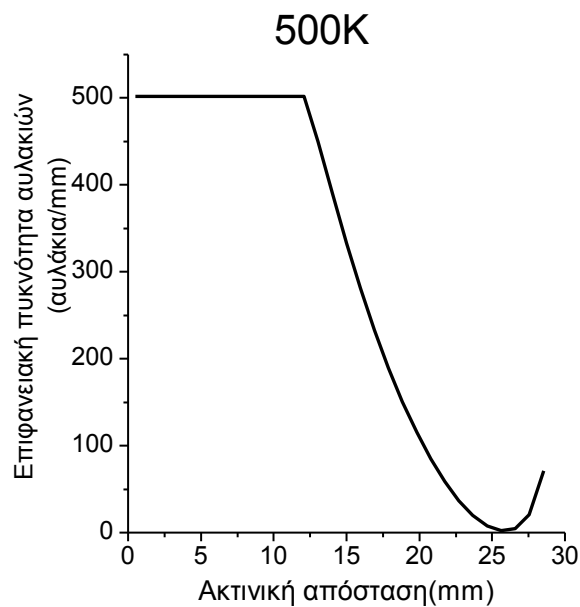
4.4.2 Μικρο-τοπογραφία με αυλάκια λόγου ασυμμετρίας 8

Η μεθοδολογία σχεδιασμού εφαρμόστηκε και σε δισκία με αυλάκια διαφορετικών γεωμετρικών διαστάσεων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση του λόγου ασυμμετρίας των αυλακιών στη μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης. Γ' αυτόν το λόγο πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με αυλάκια ίδιου πλάτους ($w=1\mu\text{m}$) και λόγου ασυμμετρίας ίσου με 8, για θερμοκρασίες 380 K, 500 K και 580 K.

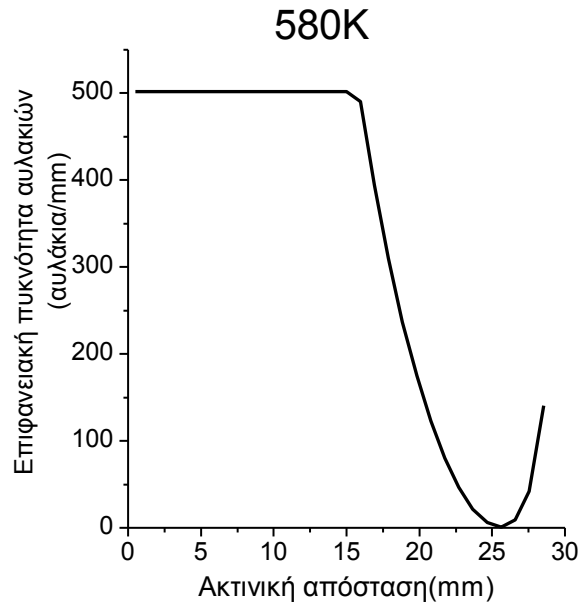
Η κατανομή του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $a_{0.995}(r)$ όπως περιγράφεται από το πρώτο βήμα της μεθοδολογίας δεν επηρεάζεται από τις γεωμετρικές διαστάσεις των αυλακιών. Ωστόσο, όπως φαίνεται από την εξίσωση (3.4), η τοπική πυκνότητα των αυλακιών σε ένα επιφανειακό κελί εξαρτάται από τις γεωμετρικές διαστάσεις. Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι κατανομές πυκνότητας των αυλακιών για τις τρεις θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.22. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αλακίων για θερμοκρασία δισκίου 500 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.

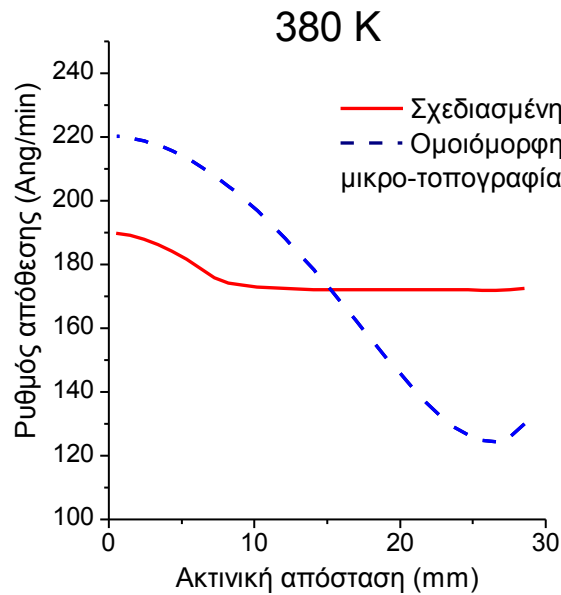


Σχήμα 4.23. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αλακίων για θερμοκρασία δισκίου 500 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.

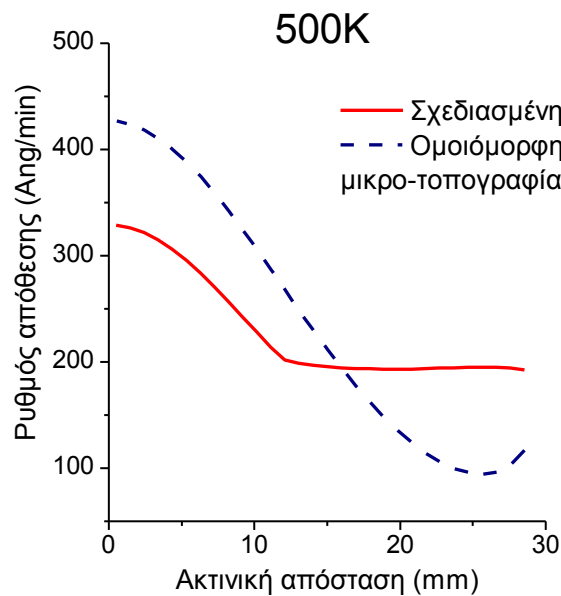


Σχήμα 4.24. Κατανομή επιφανειακής πυκνότητας αυλακιών για θερμοκρασία δισκίου 500 K. Τα αυλάκια έχουν πλάτος 1μm και λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.

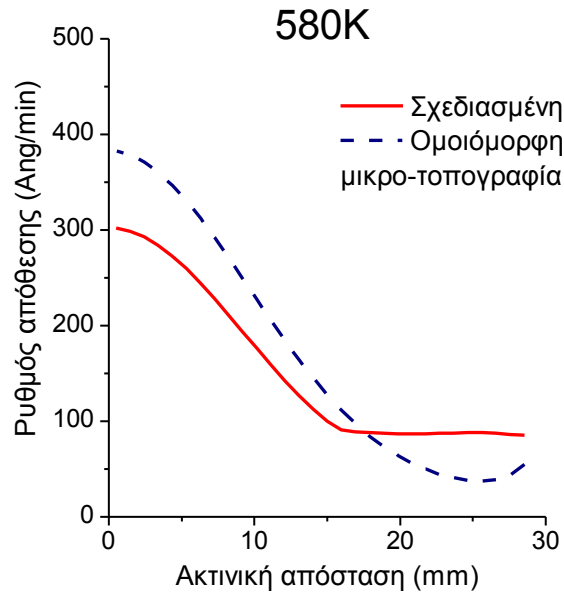
Όπως έχει αναφερθεί, η τιμή του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $a_{0,995}(r)$ αντικατοπτρίζει την απαιτούμενη αύξηση της κατανάλωσης του αντιδρώντος για την επίτευξη μακροσκοπικής ομοιομορφίας. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, η απαιτούμενη αύξηση της κατανάλωσης συνδέεται με κατάλληλη αύξηση της διαθέσιμης προς απόθεση επιφάνειας. Για έναν ορισμένο αριθμό αυλακιών σταθερού πλάτους, η αύξηση του λόγου ασυμμετρίας επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση της διαθέσιμης προς απόθεση επιφάνειας. Ή ισοδύναμα, το απαιτούμενο πλήθος των αυλακιών, για την αναπαραγωγή μιας συγκεκριμένης τιμής του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $a_{0,995}(r)$, μειώνεται με αύξηση του λόγου ασυμμετρίας. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, αναμένουμε ότι η μέγιστη πυκνότητα αυλακιών με λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8 αναπαράγει μεγαλύτερη μέγιστη τιμή του τοπικού συντελεστή διόρθωσης $a_{0,995}(r)$ σε σχέση με αυλάκια λόγου ασυμμετρίας ίσου με 4. Επιπλέον, αναμένεται ότι η έκταση των «ενεργών περιοχών» επάνω στο δισκίο θα είναι αυξημένη. Οι υπολογισμοί, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα επιβεβαιώνουν τους παραπάνω συλλογισμούς.



Σχήμα 4.25. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 380 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 7685.



Σχήμα 4.26. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 500 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 8864.



Σχήμα 4.27. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για δίσκο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία (συμπαγής γραμμή) και για δίσκο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η θερμοκρασία του δισκίου είναι 580 K και ο αριθμός των αυλακιών είναι 10008.

Στο σχήμα 4.25 απεικονίζεται ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για θερμοκρασία 380 K. Η απόθεση σε δίσκο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία 7685 αυλακιών λαμβάνει χώρα με μέτρο ομοιομορφίας $U = 0.56$. Η σχεδιασμένη κατανομή των 7685 αυλακιών επάνω στο δίσκο, σύμφωνα με τη μεθοδολογία βελτιώνει τη μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης, πετυχαίνοντας μέτρο $U = 0.90$. Για θερμοκρασία δισκίου 500 K (σχήμα 4.26) η μεθοδολογία σχεδιασμού βελτιώνει το μέτρο ομοιομορφίας από την τιμή $U = 0.22$ σε $U = 0.58$. Τέλος, για θερμοκρασία δισκίου 580 K (σχήμα 4.27) η βελτίωση του μέτρου είναι από $U = 0.09$ σε $U = 0.28$.

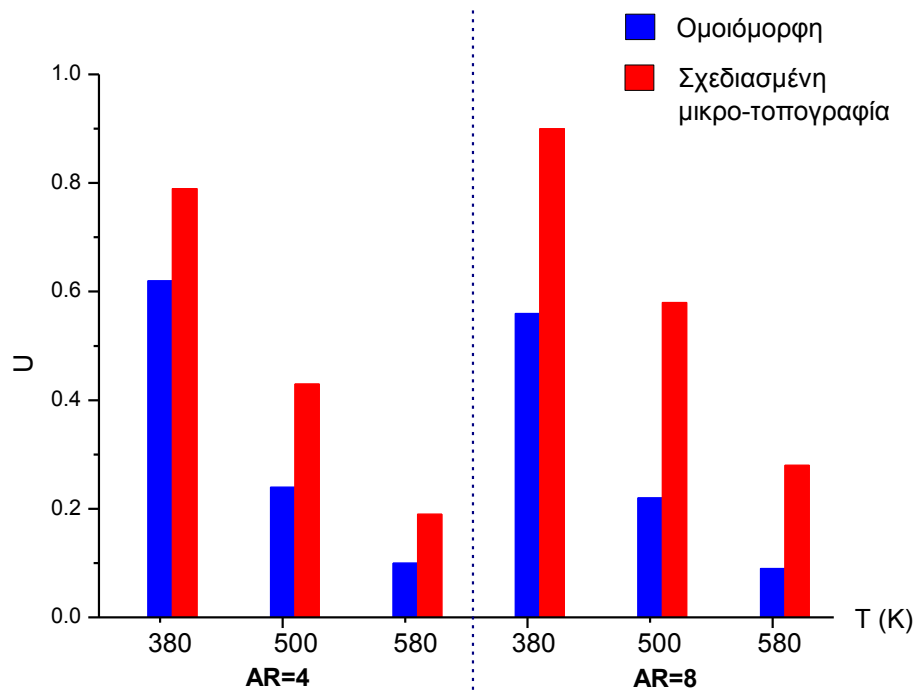
4.4.3 Μέτρα ομοιομορφίας

Η βελτίωση της μακροσκοπικής ομοιομορφίας που επιτυγχάνεται μέσω της μεθοδολογίας σχεδιασμού εκφράζεται ποσοτικά μέσω των μέτρων ομοιομορφίας U , $f_{0.95}$, $N_{0.95}$.

Στον πίνακα 4.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα για το μέτρο ομοιομορφίας U , για τις διάφορες θερμοκρασίες και λόγους ασυμμετρίας. Τα ίδια αποτελέσματα παρουσιάζονται και στο ιστόγραμμα 4.1 για καλύτερη εποπτεία.

Πίνακας 4.1. Μέτρο ομοιομορφίας U για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR . Το πλάτος των αυλακιών είναι $1\mu\text{m}$. Απεικονίζεται επίσης και ο συνολικός αριθμός των αυλακιών επάνω στο δισκίο σε κάθε περίπτωση.

T_w (K)	Ομοιόμορφη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Σχεδιασμένη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Συνολικό πλήθος αυλακιών	
	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$
380	0.62	0.56	0.79	0.90	9844	7685
500	0.24	0.22	0.43	0.58	10394	8864
580	0.10	0.09	0.19	0.28	11180	10008



Ιστόγραμμα 4.1. Μέτρο ομοιομορφίας U

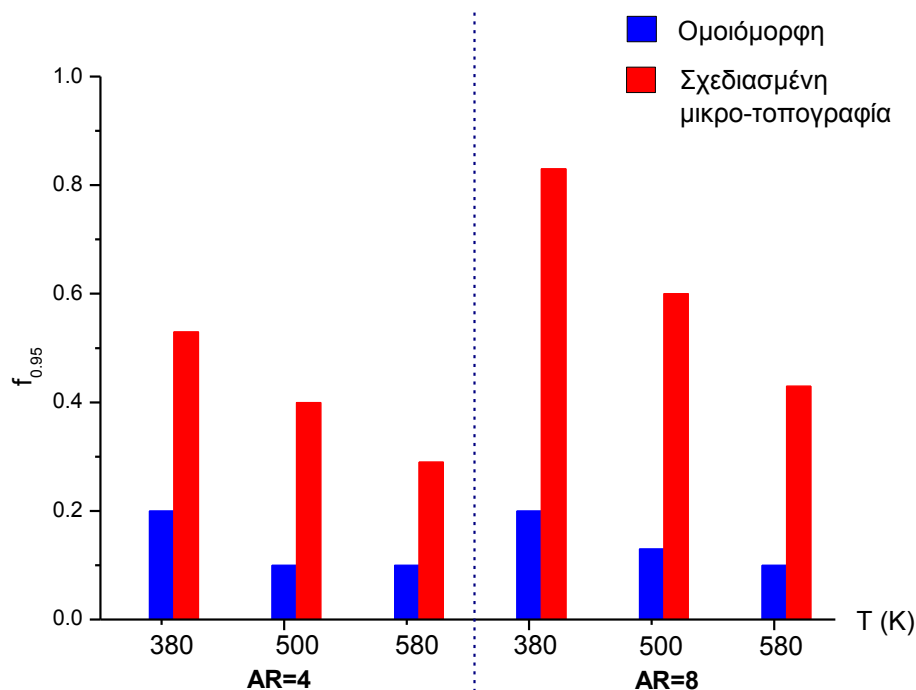
Από τα παραπάνω δεδομένα διαπιστώνεται η βελτίωση του μέτρου ομοιομορφίας U σε κάθε περίπτωση. Η βελτίωση είναι επίσης πιο έντονη όσο αυξάνει ο λόγος ασυμμετρίας για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Για λόγο

ασυμμετρίας ίσο με 4, η σχετική βελτίωση αυξάνεται με τη θερμοκρασία και κυμαίνεται από 27% έως 90%. Για λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8 τα αντίστοιχα όρια βελτίωσης είναι 60% και 211%.

Στον πίνακα 4.2 και στο ιστόγραμμα 4.2 παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$. Το μέτρο αυτό είναι ενδεικτικό της έκτασης των «ενεργών περιοχών».

Πίνακας 4.2. Μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$ για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR . Το πλάτος των αυλακιών είναι 1 μ m. Απεικονίζεται επίσης και ο συνολικός αριθμός των αυλακιών επάνω στο δισκίο σε κάθε περίπτωση.

T_w (K)	Ομοιόμορφη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Σχεδιασμένη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Συνολικό πλήθος αυλακιών	
	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$
380	0.2	0.2	0.53	0.83	9844	7685
500	0.10	0.13	0.40	0.60	10394	8864
580	0.10	0.10	0.29	0.43	11180	10008



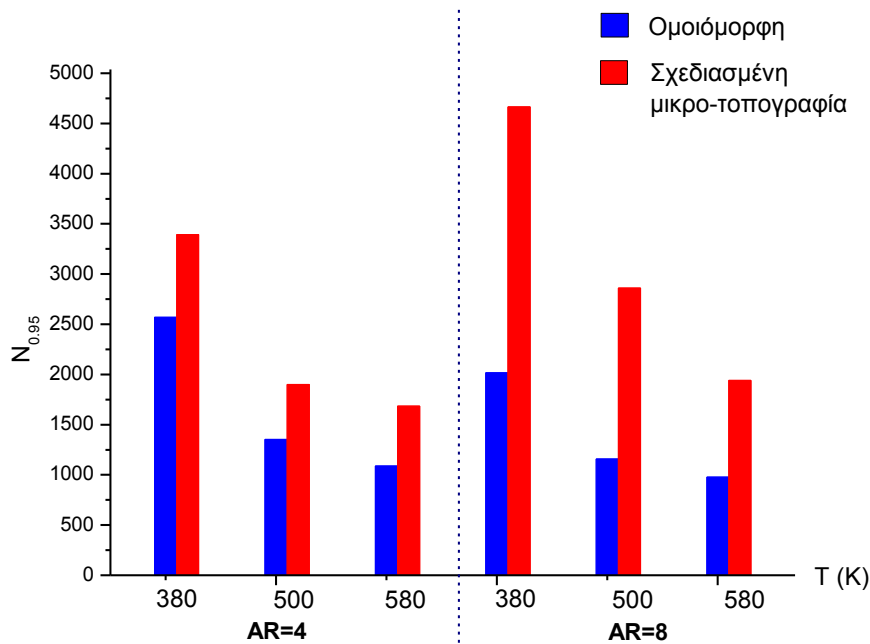
Ιστόγραμμα 4.2. Μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$.

Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του μέτρου $f_{0.95}$, είναι παρόμοια με του μέτρου U , ωστόσο η βελτίωση είναι ακόμα πιο έντονη. Η σχετική βελτίωση κυμαίνεται μεταξύ 165%-300% και 315%-365% για λόγους ασυμμετρίας ίσους με 4 και 8 αντίστοιχα.

Στον πίνακα 4.3 και ιστόγραμμα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το τρίτο μέτρο ομοιομορφίας, $N_{0.95}$. Το μέτρο αυτό είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας γιατί δείχνει τον αριθμό των αυλακιών της μικρο-τοπογραφίας στα οποία η απόθεση του υμενίου λαμβάνει χώρα με υψηλή μακροσκοπική ομοιομορφία. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι σε κάθε περίπτωση η μεθοδολογία σχεδιασμού βελτιώνει το μέτρο $N_{0.95}$. Για λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4, η σχετική βελτίωση κυμαίνεται μεταξύ 32% και 54% ενώ για λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8 τα αντίστοιχα όρια είναι 98% και 140%.

Πίνακας 4.3. Μέτρο ομοιομορφίας $N_{0.95}$ για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης μικρο-τοπογραφίας σε τρεις θερμοκρασίες δισκίου (T_w) και για δύο λόγους AR . Το πλάτος των αυλακιών είναι 1 μ m. Απεικονίζεται επίσης και ο συνολικός αριθμός των αυλακιών επάνω στο δισκίο σε κάθε περίπτωση.

T_w (K)	Ομοιόμορφη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Σχεδιασμένη επιφανειακή πυκνότητα αυλακιών		Συνολικό πλήθος αυλακιών	
	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$	$AR=4$	$AR=8$
380	2570	2017	3395	4665	9844	7685
500	1352	1157	1900	2861	10394	8864
580	1090	977	1685	1940	11180	10008

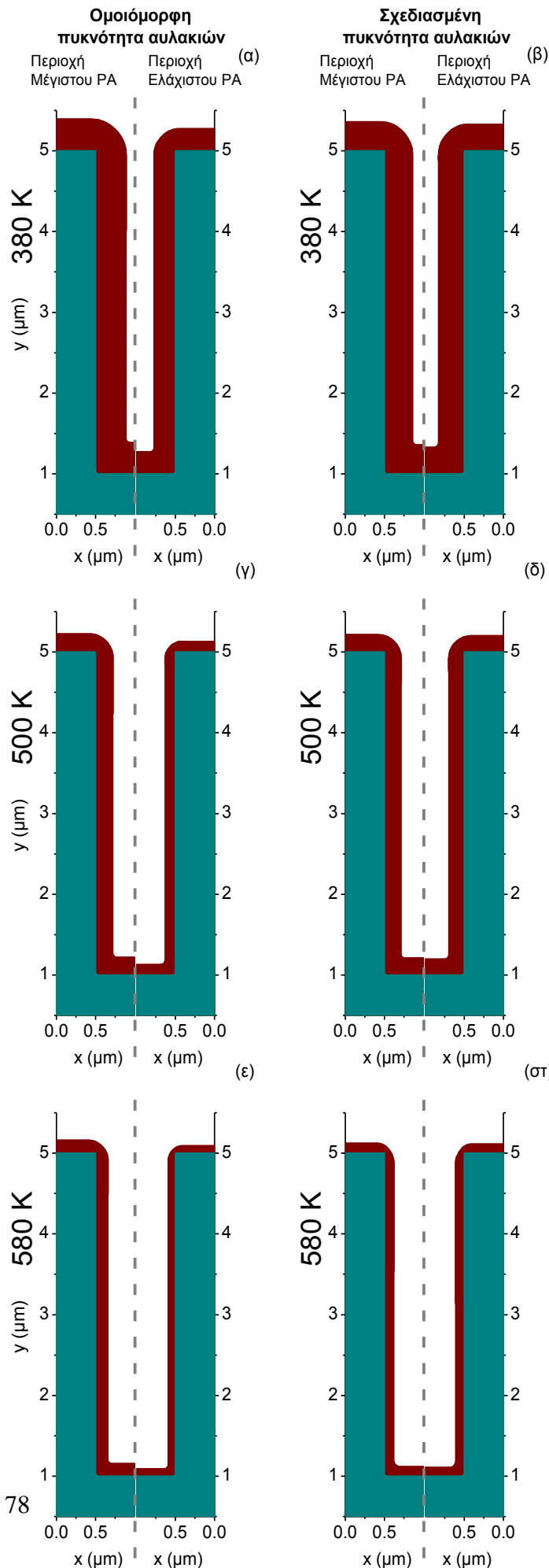


Ιστόγραμμα 4.3. Μέτρο ομοιομορφίας $N_{0.95}$

4.4.4 Προφίλ υμενίων στα αυλάκια

Το υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων παρέχει την δυνατότητα απεικόνισης των προφίλ των αποτιθέμενων υμενίων εντός των αυλακιών της μικρο-τοπογραφίας. Στο σχήμα 4.28 αποτυπώνονται τα προφίλ των υμενίων σε τμήματα του δισκίου που ανήκουν στις «ενεργές περιοχές» της μεθοδολογίας, έπειτα από ένα συγκεκριμένο χρόνο απόθεσης. Συγκρίνεται η ανάπτυξη των υμενίων σε θέσεις ελάχιστου και μέγιστου ρυθμού απόθεσης (εντός της «ενεργού περιοχής») στην περίπτωση ομοιόμορφης πυκνότητας αυλακιών και στην περίπτωση σχεδιασμένης πυκνότητας αυλακιών για τις τρεις θερμοκρασίες του δισκίου. Κάθε αυλάκι που απεικονίζεται διαιρείται σε δύο τμήματα: το αριστερό τμήμα αντιστοιχεί σε περιοχές όπου παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός απόθεσης και το δεξί τμήμα σε περιοχές ελάχιστου ρυθμού απόθεσης. Κάθε γραμμή του σχήματος 4.28 αντιστοιχεί σε διαφορετική θερμοκρασία. Η πρώτη στήλη αναφέρεται στην

περίπτωση ομοιόμορφης πυκνότητας αυλακιών και η δεύτερη στήλη στην περίπτωση σχεδιασμένης πυκνότητας αυλακιών. Η σύγκριση των σχημάτων αναδεικνύει τη δραστική μείωση της ανομοιομορφίας των αποτιθέμενων υμενίων μέσω της εφαρμογής της μεθοδολογίας σχεδιασμού.



Σχήμα 4.28. Επιλεγμένα τμήματα του αποτιθέμενου υμενίου όπου παρατηρούνται ακραίες τιμές του ρυθμού απόθεσης (PA), της ελάχιστης και της μέγιστης, για την περίπτωση ομοιόμορφης και σχεδιασμένης πυκνότητας αυλακιών επάνω στο δισκίο. Τα τμήματα των ακραίων τιμών βρίσκονται εντός της «ενεργού» περιοχής του δισκίου, της περιοχής του δισκίου που ορίζεται από το μέτρο $f_{0.95}$. Η κλίμακα των αξόνων είναι σε μm. α) $T_w = 380$ K και ο χρόνος απόθεσης είναι $t = 18.75$ min, ομοιόμορφη πυκνότητα αυλακιών. β) $T_w = 380$ K, $t = 18.75$ min, σχεδιασμένη πυκνότητα αυλακιών. γ) $T_w = 500$ K, $t = 10$ min, ομοιόμορφη πυκνότητα αυλακιών. δ) $T_w = 500$ K, $t = 10$ min, σχεδιασμένη πυκνότητα αυλακιών. ε) $T_w = 580$ K, $t = 16.6$ min, ομοιόμορφη πυκνότητα αυλακιών. στ) $T_w = 580$ K, $t = 16.6$ min.

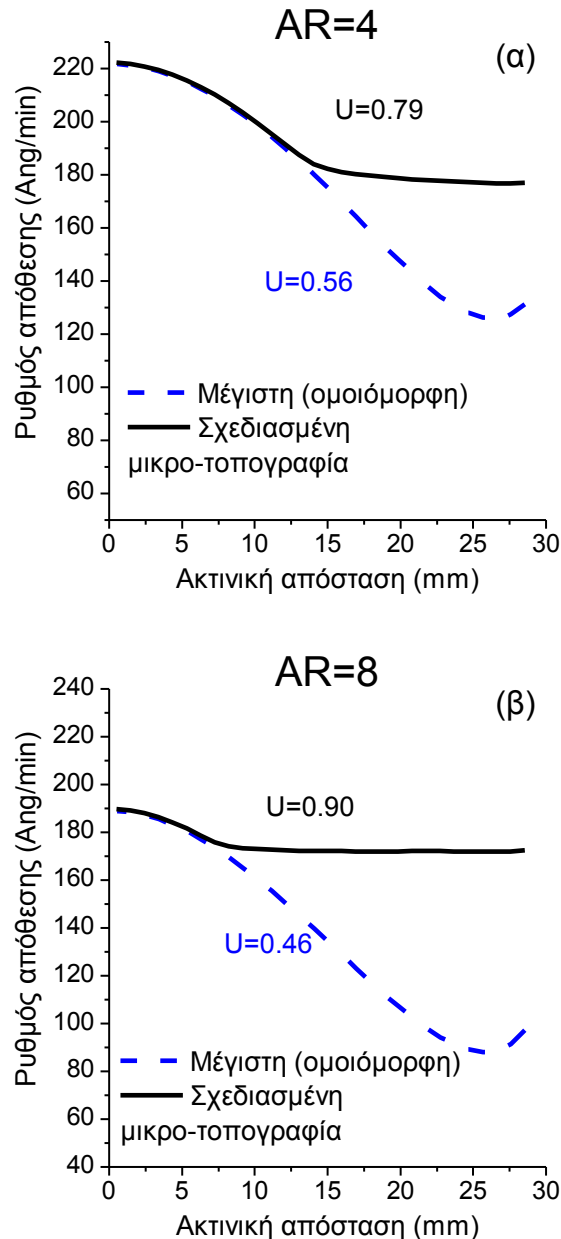
4.5 Αξιολόγηση της μεθοδολογίας

Εξετάζοντας την διεργασία ΧΑΑ σε δισκία με μικρο-τοπογραφία σε ευρύτερο τεχνο-οικονομικό πλαίσιο, διαπιστώνουμε ότι η επιφάνεια των δισκίων απόθεσης αποτελεί σημαντικό παράγοντα κόστους στις διαδικασίες κατασκευής εξαρτημάτων μικρο-ηλεκτρονικής. Τα αυλάκια στα οποία λαμβάνει χώρα η απόθεση συνιστούν μέρη εξαρτημάτων μικρο-ηλεκτρονικής. Ένα εξάρτημα συγκροτείται από ορισμένο αριθμό αυλακιών. Επομένως, από πλευράς κόστους, είναι επιθυμητή η μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση της επιφάνειας των δισκίων με στόχο ένα δεδομένο δισκίο να παράγει το μέγιστο δυνατό αριθμό εξαρτημάτων (ή αυλακιών). Από αυτήν τη σκοπιά, επιζητείται ο σχεδιασμός μικρο-τοπογραφίας με τη μέγιστη δυνατή πυκνότητα.

Η προτεινόμενη μεθοδολογία σχεδιασμού προσαρμόζει την πυκνότητα των αυλακιών με στόχο την επίτευξη μακροσκοπικής ομοιομορφίας. Με αυτόν τον τρόπο, ορισμένες περιοχές του δισκίου απόθεσης «θυσιάζονται» (δεν τοποθετείται ο μέγιστος αριθμός αυλακιών). Το ερώτημα που προκύπτει είναι αν τελικώς η πρακτική αυτή οδηγεί σε μεγαλύτερο αριθμό αυλακιών που πληρώνονται με μεγάλη ομοιομορφία ($N_{0.95}$). Για να απαντηθεί το παραπάνω ερώτημα συγκρίνεται η διεργασία απόθεσης σε ένα δισκίο Α όπου η πυκνότητα της μικρο-τοπογραφίας είναι παντού ομοιόμορφη και η μέγιστη δυνατή, και σε ένα δισκίο Β, όπου η πυκνότητα της μικρο-τοπογραφίας προκύπτει από την εφαρμογή της μεθοδολογίας σχεδιασμού.

Στο σχήμα 4.29 απεικονίζεται ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου για τις περιπτώσεις Α, Β. Η θερμοκρασία του δισκίου απόθεσης είναι 380 K, και ο λόγος ασυμμετρίας των αυλακιών είναι ίσος με 4 και 8. Για αυλάκια με λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4 και για την περίπτωση Α, το μέτρο $N_{0.95}$ είναι 3395. Σε αυτά τα αυλάκια, η απόθεση πραγματοποιείται με μέσο ρυθμό απόθεσης ίσο με 218 Å/min, και εντοπίζονται στην περιοχή του δισκίου μεταξύ $r = 0$ και $r = 6.28$ mm. Το ίδιο μέτρο $N_{0.95}$, με τον ίδιο μέσο ρυθμό απόθεσης, στην ίδια περιοχή του δισκίου πετυχαίνεται και στην περίπτωση Β (οι καμπύλες των περιπτώσεων Α και Β

είναι πανομοιότυπες στην περιοχή του δισκίου μεταξύ $r = 0$ και $r = 10$ mm). Επιπρόσθετα, στην περίπτωση Β υπάρχουν ακόμα 2840 αυλάκια στην περιοχή του δισκίου μεταξύ $r = 14$ και $r = 29.1$ mm τα οποία ικανοποιούν το κριτήριο μακροσκοπικής ομοιομορφίας $U \geq 0.95$, και πληρώνονται με μέσο ρυθμό απόθεσης $178 \text{ \AA}/\text{min}$.



Σχήμα 4.29. Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της ακτίνας του δισκίου, σε δισκίο με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία και σε δισκίο με ομοιόμορφη μικρο-τοπογραφία μέγιστης πυκνότητας. Η θερμοκρασία του δισκίου απόθεσης είναι 380 K. Το υπο-σχήμα (α) αφορά αυλάκια με λόγο ασυμμετρίας ίσο με 4, και το υπο-σχήμα (β) με λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8.

Για αυλάκια με λόγο ασυμμετρίας ίσο με 8 και για την περίπτωση A, το μέτρο $N_{0,95}$ ισούται με 2910 αυλάκια, τα οποία εντοπίζονται στην περιοχή του δισκίου μεταξύ $r = 0$ και $r = 5.32$ mm και πληρώνονται με μέσο ρυθμό απόθεσης 185 Å/min. Το ίδιο πετυχαίνεται και στην περίπτωση B, αφού οι καμπύλες είναι πανομοιότυπες σε εκείνη την περιοχή. Ωστόσο, για την περίπτωση B το μέτρο $N_{0,95}$ είναι 4665 αυλάκια, τα οποία εντοπίζονται στην περιοχή του δισκίου μεταξύ $r = 6.28$ και $r = 29.1$ mm και πληρώνονται με μέσο ρυθμό απόθεσης 172 Å/min.

Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι με τη σχεδιασμένη πυκνότητα αυλακιών πετυχαίνεται μέτρο ομοιομορφίας $N_{0,95}$ μεγαλύτερο ή τουλάχιστον ίσο, σε σχέση με την περίπτωση μέγιστης ομοιόμορφης πυκνότητας αυλακιών. Το ίδιο συμπέρασμα επαληθεύεται και για θερμοκρασίες δισκίου 500 K και 580 K, με παρόμοιους υπολογισμούς.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα-Προοπτικές

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό τονίζονται ενδιαφέροντα σημεία και συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκπόνηση της εργασίας. Επίσης παρουσιάζονται ορισμένες προτάσεις που θα μπορούσαν να υιοθετηθούν σε μελλοντικές εργασίες.

5.1 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή διερευνήθηκε η δυνατότητα βελτίωσης της μακροσκοπικής ομοιομορφίας των υμενίων, που παράγονται μέσω της διεργασίας χημικής απόθεσης από ατμό σε δισκία με προσχηματισμένη μικρο-τοπογραφία. Για την υλοποίηση του παραπάνω στόχου, αναπτύχθηκε μεθοδολογία σχεδιασμού βασισμένη στο φαινόμενο εξάντλησης. Κεντρική ιδέα της μεθοδολογίας είναι ο σχεδιασμός κατάλληλης κατανομής πυκνότητας αυλακιών επάνω στο δισκίο, η οποία οδηγεί στη βέλτιστη δυνατή μακροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης. Η μεθοδολογία σχεδιασμού στηρίζεται σε υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων, το οποίο υλοποιεί σύζευξη μοντέλου της μακρο-κλίμακας στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα ΧΑΑ, με μοντέλο που περιγράφει τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην μικρο-κλίμακα της μικρο-τοπογραφίας στο δισκίο.

Οι προσομοιώσεις έδειξαν σημαντικές βελτιώσεις της μακροσκοπικής ομοιομορφίας σε δισκία απόθεσης με σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία. Η ποσοτική αξιολόγηση της μεθοδολογίας μελετήθηκε μέσω τριών μέτρων ομοιομορφίας,

U , $f_{0.95}$ και $N_{0.95}$. Δεδομένου του πλήθους αυλακιών πάνω στο δισκίο, αποδείχτηκε ότι η κατανομή τους σύμφωνα με την προτεινόμενη μεθοδολογία σχεδιασμού βελτιώνει τα μέτρα ομοιομορφίας, σε σχέση με την περίπτωση ομοιόμορφης κατανομής των αυλακιών πάνω στο δισκίο, σε όλες τις περιπτώσεις θερμοκρασίας δισκίου απόθεσης και γεωμετρίας αυλακιών (λόγου ασυμμετρίας).

Η σχετική βελτίωση του μέτρου ομοιομορφίας U υπολογίστηκε μεταξύ των ορίων 27% και 211%. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δισκίου καθώς και του λόγου ασυμμετρίας των αυλακιών επιφέρουν αύξηση της σχετικής βελτίωσης. Ωστόσο, η μεθοδολογία σχεδιασμού δεν μπορεί να οδηγήσει σε πολύ υψηλές τιμές του μέτρου ομοιομορφίας U . Το γεγονός αυτό οφείλεται σε γεωμετρικούς περιορισμούς και συγκεκριμένα εξαρτάται από τη μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει η πυκνότητα των αυλακιών. Σε ορισμένες περιοχές επάνω στο δισκίο, η μεθοδολογία σχεδιασμού προβλέπει πυκνότητα αυλακιών μεγαλύτερης της μέγιστης δυνατής. Σε αυτές του περιοχές του δισκίου, η πυκνότητα των αυλακιών τίθεται αναγκαστικά ίση με τη μέγιστη δυνατή. Η απόκλιση που υφίσταται μεταξύ της προβλεπόμενης πυκνότητας αυλακιών και της μέγιστης δυνατής αποτελεί τον παράγοντα που δεν επιτρέπει την επίτευξη πολύ υψηλών τιμών ομοιομορφίας.

Ακόμα και στις περιπτώσεις όπου το μέτρο ομοιομορφίας U δεν λαμβάνει υψηλές απόλυτες τιμές, διαπιστώνεται ότι διατηρείται σε υψηλές τιμές (> 0.95) σε μεγάλο κλάσμα της ακτίνας του δισκίου. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στο μέτρο ομοιομορφίας $f_{0.95}$. Η μεθοδολογία σχεδιασμού αποδείχθηκε ότι βελτιώνει θεαματικά το παραπάνω μέτρο. Η σχετική βελτίωση του μέτρου $f_{0.95}$ υπολογίστηκε από 165% μέχρι και 365%. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η μεθοδολογία παράγει άριστα αποτελέσματα ομοιομορφίας στις περιοχές του δισκίου όπου δεν περιορίζεται λόγω της μέγιστης τιμής της πυκνότητας των αυλακιών.

Όπως και πριν, η σχετική βελτίωση του κλάσματος του δισκίου ($f_{0.95}$) αυξάνει με την θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της εργασίας δείχνουν ότι όταν η αρχική τιμή ομοιομορφίας είναι χαμηλή (< 0.65), η σχεδιασμένη μικρο-τοπογραφία βελτιώνει έντονα την ομοιομορφία χωρίς όμως το μέτρο ομοιομορφίας U να λαμβάνει τιμές κοντά στο 1, λόγω των περιορισμών στην τιμή της μέγιστη επιφανειακής πυκνότητας των αυλακιών. Ωστόσο, όσο οι αρχικές τιμές της ομοιομορφίας αυξάνονται, τόσο η τελική τιμή της ομοιομορφίας μέσω της σχεδιασμένης πυκνότητας αυλακιών πλησιάζει την τιμή 1.

Το μέτρο $N_{0.95}$ είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας καθώς είναι ενδεικτικό του αριθμού των αυλακιών που πληρώνονται με υψηλή ομοιομορφία (> 0.95). Οι υπολογισμοί έδειξαν σχετική βελτίωση από 32% μέχρι 140%, με παρόμοια εξάρτηση από τη θερμοκρασία δισκίου και του λόγου ασυμμετρίας.

Η μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης αποτελεί κύριο ζήτημα ιδίως στο χώρο της μικρο-ηλεκτρονικής. Γνωστές πρακτικές που ακολουθούνται για τη βελτίωση της είναι η κατάλληλη ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα ΧΑΑ (π.χ. ροή στην είσοδο του αντιδραστήρα ή θερμοκρασία δισκίου) καθώς και η μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα. Ο σχεδιασμός της πυκνότητας της μικρο-τοπογραφίας επάνω στο δισκίο, που προτείνεται με την μεθοδολογία σχεδιασμού αποτελεί έναν πρόσθετο βαθμό ελευθερίας προς την κατεύθυνση της βελτίωσης της ομοιομορφίας. Ο παραπάνω βαθμός ελευθερίας δεν επιχειρεί να αντικαταστήσει τις ήδη δοκιμασμένες πρακτικές αλλά μπορεί να δράσει συμπληρωματικά με αυτές. Το γεγονός αυτό υπόσχεται σημαντικά πλεονεκτήματα κυρίως σε περιπτώσεις όπου είναι δυσχερής έως αδύνατη η μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα. Για παράδειγμα, σε ορισμένες διεργασίες ΧΑΑ η θερμοκρασία του δισκίου απόθεσης πρέπει να ρυθμίζεται σε συγκεκριμένη τιμή έτσι ώστε το αναπτυσσόμενο υμένιο να πληρεί συγκεκριμένες προδιαγραφές (π.χ. μορφολογία της επιφάνειας). Εναλλακτικά, η ροή εισόδου μπορεί να είναι καθορισμένη από προηγούμενο στάδιο της διεργασίας και να μην αποτελεί πλέον βαθμό ελευθερίας για την βελτίωση της

ομοιομορφίας. Επίσης, η μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ενός αντιδραστήρα σε λειτουργία ίσως αποτελεί αντι-οικονομική επιλογή. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, η μακροσκοπική ομοιομορφία της απόθεσης θα μπορούσε να βελτιωθεί μέσω της χρήσης σχεδιασμένου δισκίου απόθεσης.

Η δύναμη της μεθοδολογίας σχεδιασμού είναι η δυνατότητα προσομοίωσης διαφόρων σεναρίων, αξιολογώντας την μακροσκοπική ομοιομορφία που επιτυγχάνεται σε κάθε ένα από αυτά. Σε κάθε περίπτωση, μπορούν να υπολογιστούν τα μέτρα ομοιομορφίας καθώς και ο μέσος ρυθμός απόθεσης και έπειτα να αποφασιστεί η πιο συμφέρουσα επιλογή. Επιπρόσθετα, η μεθοδολογία μπορεί να προσαρμοστεί έτσι ώστε να σχεδιάζεται η κατανομή πυκνότητας ενός συνόλου αυλακιών επάνω στο δισκίο, το οποίο αποτελεί ένα μικρο-ηλεκτρονικό εξάρτημα. Με αυτόν τον τρόπο, η μεθοδολογία σχεδιασμού θα μπορούσε να ενσωματωθεί ευχερέστερα στη βιομηχανική πρακτική. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί και ένας βασικός περιορισμός στην εφαρμογή της μεθοδολογίας. Η σχεδιασμένη πυκνότητα αυλακιών εξαρτάται από την κινητική της απόθεσης. Επομένως, η χρήση διαφορετικού αντιδρώντος αναμένεται να επηρεάσει το σχεδιασμό του δισκίου. Συνεπώς, η μεθοδολογία σχεδιασμού μπορεί να εφαρμοστεί σε διεργασίες απόθεσης ενός στρώματος.

5.2 Προοπτικές

Η μεθοδολογία σχεδιασμού εφαρμόστηκε για την περίπτωση απόθεσης αλουμινίου, με πρόδρομη ένωση DMEEA. Θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η εφαρμογή της σε αποθέσεις άλλων υλικών και με τη χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων, για να διαπιστωθεί το εύρος της βελτίωσης της ομοιομορφίας που μπορεί να επιτευχθεί σε εναλλακτικές αποθέσεις. Επιπλέον, θα μπορούσε να μελετηθεί η περίπτωση χρήσης μικρο-τοπογραφίας μη σταθερού λόγου ασυμμετρίας. Με την ταυτόχρονη κατανομή του λόγου ασυμμετρίας και της πυκνότητας των αυλακιών θα

μπορούσε να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο η μακροσκοπική ομοιομορφία απόθεσης. Βέβαια, μια τέτοια πρακτική απομακρύνεται από τη βιομηχανική πραγματικότητα παρουσιάζει όμως ακαδημαϊκό ενδιαφέρον. Τέλος, η μεθοδολογία σχεδιασμού έχει αναπτυχθεί με βάση ένα δι-διάστατο (2D) υπολογιστικό χωρίο αξονικής συμμετρίας. Θα ήταν μεγάλης πρακτικής σημασίας η επέκταση της μεθοδολογίας για την περιγραφή 3D συστημάτων. Ο σχεδιασμός δισκίων σε τέτοια βάση καθίσταται βέβαια αρκετά πιο περίπλοκος, ωστόσο οι προσομοιώσεις θα ήταν αρκετά πιο ρεαλιστικές με πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Βιβλιογραφία

- [1] Vossen, J. L. and W.Kern, Eds. *Thin Film Processes*, Academic Press, 1991
- [2] Hitchman, M.L. and K.F. Jensen, Eds. *Chemical Vapor Deposition- Principles and Applications*, Academic Press, 1993
- [3] Ohring, M. *Material Science of Thin Films- Deposition and Structure*. Academic Press, 2002
- [4] Martin P. M. "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.", Elsevier, 2009
- [5] Choy, K. L. "Chemical vapour deposition of coatings." *Progress in Materials Science* **48**, 57 (2003)
- [6] Kleijn, C.R. "Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition – a benchmark solution." *Thin Solid Films* **365**, 294 (2000)
- [7] N. Cheimarios, G. Kokkoris and A.G. Boudouvis, "Multiscale computational analysis of the interaction between the wafer micro-topography and the film growth regimes in chemical vapor deposition processes" *ECS Journal of Solid Science and Technology*, **1** P1-P7 (2012)

- [8] Fogler H. S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 3rd Edition, 1999
- [9] Meyappan M., Computational Modelling in Semiconductor Processing, Artech House, 1995
- [10] Sematech "International technological roadmap for semiconductor modeling and simulation." (2007)
- [11] Granneman, E. H. A. "Thin films in the integrated circuit industry: requirements and deposition methods", *Thin Solids Films* Vol. 228, 1993, pp.1-11
- [12] Vlachos, D. G. "Temporal coarse-graining of microscopic-lattice kinetic Monte Carlo simulations via tau leaping." *Physical Review E* 78, 046713 (2008)
- [13] Braatz, R. D., R. C. Alkire, E. Seebauer, E. Rusli, R. Gunawan, T. O. Drews, X. Li and Y. He. "Perspectives on the design and control of multiscale systems." *Journal of Process Control* **16**, 193 (2006)
- [14] N. Cheimarios, S. Garnelis, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Linking the operating parameters of CVD reactors with filling conformality and surface nanomorphology." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 8132 (2011)
- [15] N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis "Multiscale modeling in chemical vapor deposition processes: Coupling reactor scale with feature scale computations." *Chemical Engineering Science* **65**, 5018 (2010)
- [16] Deen, W. M. Analysis of transport phenomena. Oxford University Press, 1998

- [17] Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot. Transport Phenomena, 2nd Edition. John Wiley and Sons, 2002
- [18] Atkins, P. W. Physical Chemistry, Oxford University Press, 1999
- [19] Xenidou, T. C., A. G. Boudouvis, D. M. Tsamakis and N. C. Markatos “ An experimentally assisted computational analysis of tin oxide deposition in a cold-wall APCVD reactor.” *Journal of the Electrochemical Society* **151**, C757 (2004)
- [20] Versteeg, H. K. and W. Malalasekera. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. Pearson, 2007
- [21] Patankar, S. V. “Numerical heat transfer and fluid flow”, Washington, DC: Hemisphere Publ. Corp. 1980
- [22] Kokkoris, G., A. G. Boudouvis and E. Gogolides “ Integrated framework for the flux calculation of neutral species inside trenches and holes during plasma etching.” *Journal of Vacuum Science and Technology A* **24**, 2008 (2006)
- [23] Cale, T. S. and V. Mahadev. Feature scale transport and reaction during low pressure deposition processes. *Thin Films Vol. 22*. In: Modeling of film deposition for microelectronic applications. S. Rossnagel and A. Ulman. Eds., 1996
- [24] Kokkoris, G. A. Tserepi, A. G. Boudouvis and E. Gogolides “Simulation of SiO₂ and Si feature etching for microelectronics and microelectromechanical system fabrication: A combined simulator coupling modules of surface etching, local flux calculation, and profile evolution.” *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22**, 1896 (2004)

[25] Sethian, J. A. Level set methods and fast marching methods. Evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vision, and materials science, Cambridge University Press, 1999

[26] Osher, S. and R. P. Fedkiw. Level set methods and dynamic implicit surfaces, Applied Mathematical Sciences, Volume 153. Springer, 2003

[27] Sethian, J.A and D. Adalsteinsson "An overview of level set methods for etching, deposition and lithography development." *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **10**, 167 (1997)

[28] Adalsteinsson, D. and J. A. Sethian. " The fast construction of extension velocities in level set methods." *Journal of Computational Physics* **148**, 2 (1999)

[29] N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis " An efficient parallel iteration method for multiscale modeling of chemical vapor deposition processes." *Applied Numerical Mathematics*, in press (2012)

[30] T. S. Cale, B. R. Rogers, T. P. Merchant, L. J. Borucki " Simulation of physical vapor deposition into trenches and vias: Validation and comparison with experiment", *Comput. Mater. Sci.*, **12**, 333, **1998**

[31] T. P. Merchant, M. K. Gobbert, T. S. Cale, L. J. Borucki "Multiple scale integrated modeling of deposition processes." *Thin Solid Films* **2000**, 365

[32] S. T. Rodgers, K. F. Jensen, "Multiscale modeling of chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, **83**, 524, **1998**

[33] M. K. Gobbert, C. A. Ringhofer, T. S. Cale “Mesoscopic scale modeling of microloading during low pressure chemical vapor deposition”, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2624, **1996**

[34] T. C. Xenidou, N. Prud’homme, C. Vahlas, N. C. Markatos, A. G. Boudouvis “Reaction and Transport Interplay in Al MOCVD Investigated Trough Experiments and Computational Fluid Dynamics Analysis”, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D633, **2010**

[35] T. W. Jang, W. Moon, J. T. Baek, B. T. Ahn “Effect of temperature and substrate on the growth behaviors of chemical vapor deposited Al films with dimethylethylamine alane source”, *Thin Solid Films* **1998**, **333**, 137.