



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ &  
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ **ΙΩΑΝΝΗ Γ. ΑΒΙΖΙΩΤΗ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ  
ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ  
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΑΤΜΟ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
**ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2011**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Ανδρέα Μπουντουβή για την ευκαιρία που μου έδωσε να διεξάγω τη διπλωματική μου εργασία σε συνεργασία με τον ίδιο και την ερευνητική του ομάδα και για την ευκαιρία να πραγματοποιήσω μέρος της στο ερευνητικό εργαστήριο CIRIMAT του πανεπιστημίου INP της Toulouse. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω και για το χρόνο που διέθεσε αλλά και για τις συμβουλές και διορθώσεις κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Βάχλα, υπεύθυνο του εργαστηρίου στην Toulouse, για το σχεδιασμό του μέρους της διπλωματικής μου εργασίας που πραγματοποιήθηκε εκεί, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τις συμβουλές του και το χρόνο του κάθε φορά που υπήρχε κάποιο πρόβλημα.

Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον Δρα Γιώργο Κόκκορη. Οι συζητήσεις μαζί του υπήρξαν πολύ σημαντικές για την ολοκλήρωση του υπολογιστικού μέρους της παρούσας εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω στα μέλη της ερευνητικής ομάδας του κυρίου Α. Μπουντουβή για τη βοήθεια και το κλίμα συνεργασίας που υπήρχε. Ευχαριστώ θερμά τους Δρα Νικόλαο Χειμαριό και Δρα Σωκράτη Γαρνέλη που με καθοδήγησαν στο κομμάτι της εργασίας που αφορά τις υπολογιστικές προσομοιώσεις και με στήριξαν σε κάθε στιγμή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το Dr. Lyacine Aloui του εργαστηρίου CIRIMAT, για την καθοδήγησή και τις συμβουλές του σχετικά με τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τους Daniel Sandowski, Thomas Duguet, Anna-Maria Lazar και Aneesha Varghese για θέματα τεχνικής υποστήριξης κατά την τρίμηνη παραμονή μου στο εργαστήριο CIRIMAT της Toulouse, στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:	
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
1.1. Ορισμός της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ).....	9
1.2. Κινητικές της ΧΑΑ.....	11
1.3. Πρόδρομες ενώσεις.....	13
1.4. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ.....	14
ΜΕΡΟΣ Α΄:	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	16
2.1. Διαστάσεις αντιδραστήρα.....	16
2.2. Πειραματική διάταξη.....	18
2.3. Πρωτόκολλα πειραματικής διαδικασίας.....	27
2.3.1. Πρωτόκολλο προετοιμασίας υποστρωμάτων.....	27
2.3.2. Η ζύγιση των υποστρωμάτων πριν και μετά το πείραμα.....	28
2.3.3. Πρωτόκολλο φόρτισης της πρόδρομης ένωσης στον εξαχνωτήρα.....	29
2.3.4. Πρωτόκολλο για τη σωστή χρήση και συντήρηση του αντιδραστήρα.....	31
2.3.5. Πρωτόκολλο φύλαξης των επικαλυμμένων υποστρωμάτων.....	35
2.4. Το πλάσμα του αντιδραστήρα.....	36
2.5. Πειραματικές συνθήκες.....	38
2.6. Προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν πριν και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.....	43

2.7. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscope).....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:	
Πειραματική διαδικασία της χημικής απόθεσης αλουμινίου.....	47
3.1. Γενικά.....	47
3.2. Πρόδρομες ενώσεις.....	47
3.3. Πειραματική διαδικασία.....	48
3.3.1. Πειραματική διάταξη.....	48
ΜΕΡΟΣ Β΄:	
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:	
ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΧΑΑ.....	52
4.1. Γενική εξίσωση μεταφοράς.....	52
4.2. Εξίσωση ορμής και συνέχειας.....	52
4.3. Εξίσωση ενέργειας.....	53
4.4. Εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης των χημικών συστατικών.....	54
4.5. Διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου.....	57
4.6. Διακριτοποίηση της γενικής εξίσωσης μεταφοράς.....	57
4.7. Εξισώσεις ορμής και συνέχειας και διακριτοποίησή τους.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:	
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΑΤΜΟ.....	60
I. ΧΑΛΚΟΣ.....	61
5.1. Ο αντιδραστήρας.....	60
5.2. Συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα.....	60
5.3. Εξισώσεις του υπολογιστικού μοντέλου και διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου.....	62
5.4. Συνοριακές συνθήκες.....	64
5.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	65
5.6. Το χημικό μοντέλο.....	67
II. ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ.....	70
5.7. Συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα.....	70

5.8.	Συνοριακές συνθήκες.....	71
5.9.	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	71
5.10.	Το χημικό μοντέλο.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:		
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....		74
6.1.	Αναλυτικοί πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα, διαγράμματα $\Delta m/s=f(t)$ και διαγράμματα ρυθμός απόθεσης= $f(\text{απόσταση})$ .....	74
6.2.	Προσέγγιση της κινητικής της ΧΑΑ.....	92
6.3.	Αποτελέσματα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:		
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....		96
7.1.	Γενικά.....	96
7.2.	Παρουσίαση αποτελεσμάτων μοντέλου.....	96
I.	ΧΑΛΚΟΣ.....	96
II.	ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ.....	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:		
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		106

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία εξετάζεται η χημική απόθεση χαλκού και αλουμινίου από ατμό τόσο μέσω πειραμάτων όσο και με προσομοιώσεις και υπολογιστική ανάλυση. Σκοπός της εργασίας είναι η εξαγωγή διαγραμμάτων ρυθμού απόθεσης υμενίων χαλκού και αλουμινίου πάνω σε υποστρώματα καθώς και διαγραμμάτων Arrhenius βασισμένα στο ρυθμό απόθεσης. Τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν από τη διεξαγωγή πειραμάτων αλλά και από τη διεξαγωγή υπολογιστικών προσομοιώσεων.

Η μελέτη της χημικής απόθεσης αλουμινίου από ατμό είναι συνέχεια πρόσφατης εργασίας, τόσο για το πειραματικό μοντέλο όσο και για τις υπολογιστικές αναλύσεις. Μέσω των υπολογιστικών αναλύσεων εξετάζεται στην παρούσα εργασία η κινητική Arrhenius που χρησιμοποιεί ο υπολογιστικός κώδικας Fluent, για να εφαρμοστεί στη συνέχεια στο υπολογιστικό μοντέλο της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό.

Τα πειράματα διεξήχθησαν στην Τουλούζη της Γαλλίας στο "Master Reactor" του εργαστηρίου Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) του πανεπιστημίου Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) μόνο για το χαλκό, ενώ για το αλουμίνιο χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα πειραμάτων που είχαν πραγματοποιηθεί παλαιότερα στον ίδιο αντιδραστήρα. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις έγιναν με τη χρήση του υπολογιστικού κώδικα Fluent.

Στην εργασία επιχειρείται προσαρμογή του ρυθμού αντίδρασης, ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη προσέγγιση των πειραμάτων. Παρουσιάζεται ο ρυθμός απόθεσης του χαλκού και του αλουμινίου κατά μήκος του υποστρώματος (wafer) και τα συγκριτικά διαγράμματα Arrhenius των υπολογιστικών προσομοιώσεων και των πειραμάτων.

## DIPLOMA THESIS

By I. G. AVIZIOTIS

### *A study of the Chemical Vapor Deposition (CVD) of copper and aluminum*

#### **Abstract**

In this thesis the Chemical Vapor Deposition (CVD) of copper and aluminum is studied, through experiments and computational simulations. In particular the deposition rate of these two materials on the surface of wafers is measured and theoretically predicted.

Copper deposition is studied through experiments and computational simulations. The aluminum deposition is simulated in order to validate the model with existing experimental results. The experiments were carried out at the reactor CMA of the Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) in Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT). For the computational simulations the code FLUENT was used.

The results include the fitting of the pre-exponential factor in the reaction rate so as to get a reasonable agreement of theoretical predictions with experimental measurements. The deposition rate along the wafer and the comparative Arrhenius plots for computational simulations and experiments are presented.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χημική απόθεση από ατμό, ΧΑΑ (Chemical Vapor Deposition ή CVD), αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την σύνθεση ευρέως φάσματος συστατικών και προϊόντων που ενδεχομένως παρουσιάζουν διαφορετική σύσταση υλικών. Ο τρόπος αυτός σύνθεσης υλικών έχει εξελιχθεί αρκετά και έχει καθιερωθεί σε διάφορους τομείς της βιομηχανικής παραγωγής, όπως είναι η βιομηχανία ημιαγωγών, η κεραμική και η μικροηλεκτρονική καθώς και διάφορες αντιδιαβρωτικές εφαρμογές [1,2].

Πιο συγκεκριμένα η χημική απόθεση από ατμό, είναι μια διαδικασία κατάλληλη για την κατασκευή υμενίων, καθώς επίσης πούδρας, ινών και μονολιθικών συστατικών. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατό να παραχθούν υμένα από τα περισσότερα μέταλλα, πολλά μη μεταλλικά στοιχεία όπως ο άνθρακας και το πυρίτιο καθώς επίσης και ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων συμπεριλαμβανομένων των καρβιδίων, των νιτριδίων, των οξειδίων, των μεσομεταλλικών ενώσεων και πολλών άλλων. Το ευρύ φάσμα εφαρμογών της ΧΑΑ εμφανίζεται στα ακόλουθα πρόσφατα εμπορικά προϊόντα [1,2]:

- Στρώματα επικάλυψης για προηγμένα ολοκληρωμένα κυκλώματα ημιαγωγών νιτριδίου-τιτανίου που αποτίθενται μέσω οργανομεταλλικής χημικής απόθεσης (Metalorganic Chemical Vapor Deposition ή MOCVD).
- Αδαμαντοειδή επιστρώματα άνθρακα (DLC) τα οποία παράγονται από ΧΑΑ σε περιβάλλον πλάσματος και παρουσιάζουν βελτιωμένη αντοχή ενάντια στην φθορά.
- Υμένα καρβιδίου-τιτανίου και νιτριδίου-τιτανίου για εργαλεία καρβιδίου που υπερτερούν των χωρίς επίστρωση εργαλείων και καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μερίδιο της αγοράς.
- Ιρίδιο που αποτίθεται μέσω της οργανομεταλλικής ΧΑΑ και το οποίο έχει παρουσιάσει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση μικρών ακροφυσίων των πυραύλων σε θερμοκρασίες μέχρι 2000 °C.
- Επιμετάλλωση ημιαγωγών με χαλκό ο οποίος αποτίθεται μέσω της οργανομεταλλικής ΧΑΑ. Η μέθοδος ΧΑΑ είναι η σημαντικότερη διαδικασία για την παραγωγή συγκεκριμένων τμημάτων των ημιαγωγών.
- Οπτικά επιστρώματα εξοικονόμησης ενέργειας τα οποία παράγονται μέσω ΧΑΑ σε ατμοσφαιρική πίεση, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας επιπλεόντων γυαλιών.



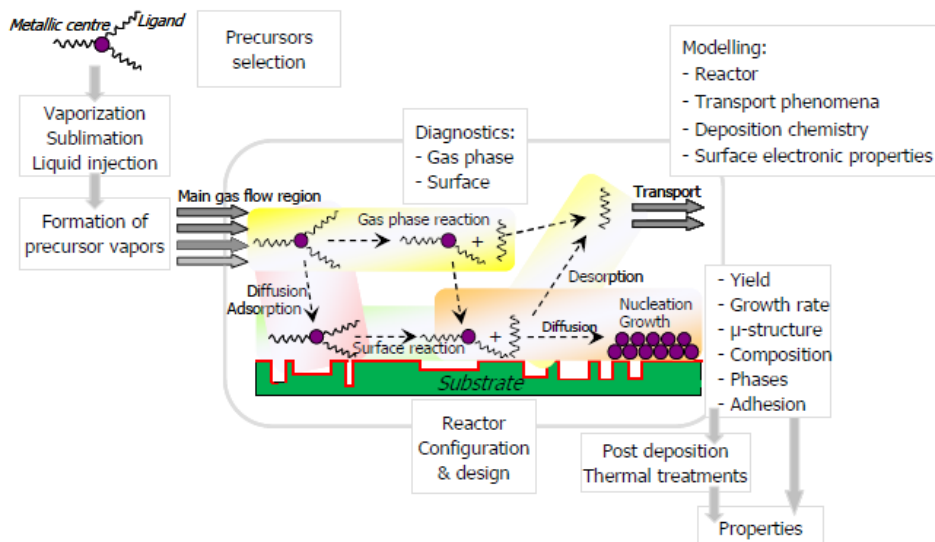
- Πυρολυτικές χοάνες βόριο-νιτριδίου που παράγονται από ΧΑΑ, οι οποίες χρησιμοποιούνται εκτενώς στην ηλεκτρονική βιομηχανία.
- Ίνες βορίου-νιτριδίου οι οποίες είναι εξαιρετικά δύσκαμπτες και ισχυρές και χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση στα δομικά συστατικά των αεροδιαστημικών λεωφορείων [1,2].

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Θεωρητικό μέρος

### 1.1. Ορισμός της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ)

Ο πιο πρακτικός και κοινός ορισμός της χημικής απόθεσης από ατμό είναι αυτός που αφορά τη διεργασία που αποθέτει στερεά υλικά υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Η ΧΑΑ διαμορφώνει έναν ιδιαίτερο τύπο υλικού που είναι γνωστός ως διατεταγμένοι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται από ατμό.

Ένας προσεκτικότερος και επιστημονικός ορισμός για τη διεργασία αναφέρει ότι χημική απόθεση από ατμό είναι η διεργασία κατά την οποία αποτίθενται λεπτά στερεά υμένα πάνω σε υποστρώματα, μέσω χημικών αντιδράσεων ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται τέτοιου είδους διεργασίες είναι πολύ υψηλές και μπορεί να φτάνουν και τους 1000°C. Η ύπαρξη χημικών αντιδράσεων είναι που διαφοροποιεί τη διεργασία από τη φυσική απόθεση από ατμό (PVD), όπως είναι η διαδικασία της εξάτμισης ή της εξάχνωσης. Με άλλα λόγια η ΧΑΑ είναι μία γενική ονομασία που αναφέρεται σε ένα σύνολο διεργασιών που συνεπάγονται το σχηματισμό μιας λεπτής στοιβάδας μέσω χημικής αντίδρασης και την απόθεση ενός λεπτού στερεού στρώματος πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Η όλη διεργασία παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα και συνοψίζεται στα εξής:



Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της χημικής απόθεσης από ατμό [6]

1. Μεταφορά μάζας αντιδρώντων που βρίσκονται στην αέρια φάση κοντά στο υπόστρωμα.
2. Διάχυση των αντιδρώντων ουσιών μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος ή ομογενείς χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό ενδιαμέσων.
3. Απορρόφηση των αντιδρώντων ειδών ή των ενδιαμέσων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
4. Επιφανειακή διάχυση, ετερογενείς αντιδράσεις, εγκλεισμός επικαλυμένων ατόμων στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια και σχηματισμός των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
5. Εκρόφιση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια.
6. Διάχυση των παραπροϊόντων στον κύριο όγκο του αερίου.
7. Μεταφορά των αερίων παραπροϊόντων μακριά από την επιφάνεια του υποστρώματος.

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  $\text{SiCl}_4$  ή  $\text{SiH}_4$ , η ανάπτυξη GaAs από  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  και  $\text{AsH}_3$  και η ανάπτυξη InP από  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  και  $\text{PH}_3$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης παρέχεται από άμεση θέρμανση του υποδοχέα (*susceptor*) 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 - ονομάζονται χημική απόθεση από ατμό (CVD), φωτονιακά (laser) βοηθούμενη χημική απόθεση από ατμό (photon laser assisted CVD - LCVD) και χημική απόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα (plasma enhanced CVD - LPCVD). Επιπλέον, αν η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση - τυπικά 0.001 atm - ονομάζεται χαμηλής πίεσης XAA (Low Pressure CVD - LPCVD) ενώ εάν πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, ατμοσφαιρικής πίεσης XAA (Atmospheric Pressure CVD - APCVD) [3].

Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένους αντιδραστήρες, ενώ η απόθεση και ανάπτυξη του υμενίου πραγματοποιείται σε υποστρώματα (wafers) που συχνά είναι λείες επιφάνειες όπως

πυρίτιο. 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 σύσταση. Το εύρος των αποδεκτών ορίων των παραπάνω ιδιοτήτων ποικίλει ανάλογα με το είδος της διεργασίας και το υλικό, καθώς και από την θέση - και άρα την λειτουργία - που πρόκειται να εκτελέσει στην υπό κατασκευή συσκευή το υμένιο [5].

## **1.2. Κινητικές της ΧΑΑ**

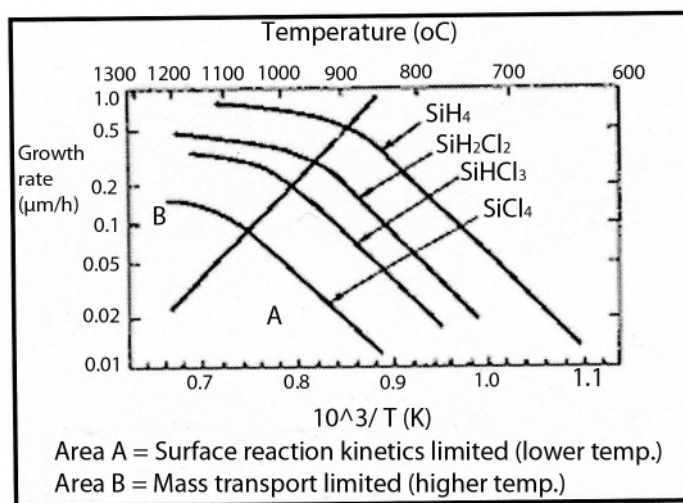
Οι απαντήσεις στα ερωτήματα ποιοι παράγοντες ελέγχουν τον ρυθμό ανάπτυξης (growth rate) ενός υμενίου είναι κρίσιμες και θα μας βοηθήσουν ώστε να βελτιστοποιήσουμε την διαδικασία απόθεσης, αποκτώντας τον πιο επιθυμητό συνδυασμό ο οποίος είναι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης και η μικρότερη ανομοιομορφία υποτιθέμενου υμενίου. Το ελέγχον στάδιο καθορίζεται είτε από την κινητική της αντίδρασης είτε από τα φαινόμενα μεταφοράς είτε από συνδυασμό τους [1,2].

### **Αντίδραση και διάχυση ως ελέγχοντα στάδια της χημικής απόθεσης**

Στην περίπτωση που το ελέγχον στάδιο καθορίζεται από την κινητική της αντίδρασης ο ρυθμός ανάπτυξης (growth rate) του πάχους ενός υμενίου εξαρτάται έντονα από τις θερμοκρασιακές συνθήκες στο υπόστρωμα απόθεσης και από το ποσοστό του προδρόμου υλικού το οποίο είναι διαθέσιμο. Στην περίπτωση που σ'ένα σύστημα ΧΑΑ η θερμοκρασία αλλά και η πίεση είναι χαμηλή, η αντίδραση προχωράει αργά (λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας) και συνάμα υπάχει περίσσεια αντιδραστήριου στην επιφάνεια απόθεσης. Λόγω της χαμηλής πίεσης η διάχυση ευνοείται και τα αντιδραστήρια φτάνουν γρήγορα την επιφάνεια απόθεσης. Κατά συνέπεια, η ταχύτητα του αερίου είναι χαμηλή και το οριακό στρώμα παχύτερο καθιστώντας το πιο δύσκολο για τα αντιδραστήρια να φτάσουν στην επιφάνεια απόθεσης. Επιπλέον η αντίδραση αποσύνθεσης προχωράει γρηγορότερα δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι υψηλή και οποιοδήποτε μόριο φτάσει στην επιφάνεια απόθεσης αντιδρά αμέσως. Ο ρυθμός διάχυσης μέσω του οριακού στρώματος τότε ελέγχει τη διεργασία [5].

Συνοψίζοντας, η απόθεση του υμενίου ελέγχεται από την κινητική στις χαμηλές θερμοκρασίες ενώ στις υψηλότερες από τη διάχυση της πρόδρομης ένωσης στο υπόστρωμα απόθεσης. Αυτό αποτυπώνεται στο διάγραμμα Arrhenius το οποίο

παρουσιάζεται στο τελευταίο μέρος της εργασίας και έχει εξαχθεί από πειράματα σε δύο κατακόρυφους αντιδραστήρες. Επιπλέον, είναι δυνατό να γίνει μετάβαση από το ένα ελέγχον στάδιο στο άλλο μεταβάλλοντας την θερμοκρασία. Αυτό φαίνεται καθαρά στην παρακάτω εικόνα όπου το γράφημα Arrhenius (λογάριθμος του ρυθμού απόθεσης προς το κλάσμα  $10^3/T$  όπου η θερμοκρασία  $T$  σε Kelvin) παρουσιάζεται για διάφορες αντιδράσεις που οδηγούν στην απόθεση του πυριτίου, χρησιμοποιώντας είτε  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ , είτε  $\text{SiCl}_4$  ως πηγές πυριτίου σε περιβάλλον υδρογόνου  $\text{H}_2$  [5].



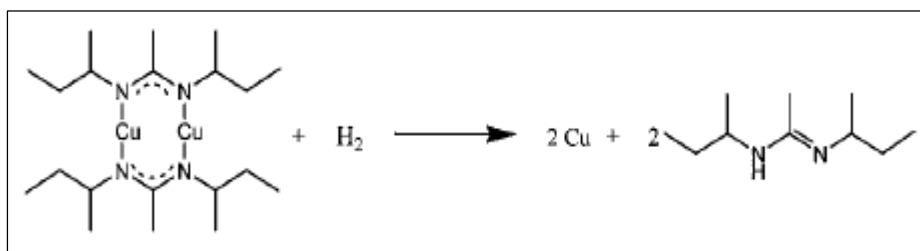
**Εικόνα 1.2:** Γράφημα Arrhenius για απόθεση πυριτίου χρησιμοποιώντας διάφορες πρόδρομες ενώσεις [5]

Στο τμήμα A (εικόνα 1.2 - κάτω δεξιά) η απόθεση του υμενίου ελέγχεται από την κινητική, ενώ στο τμήμα B (εικόνα 1.2 - πάνω αριστερά) η απόθεση ελέγχεται από την διάχυση. Η μετάβαση από τον έναν ελέγχοντα μηχανισμό (αντίδραση) στον άλλον (φαινόμενα μεταφοράς/διάχυση) δεν παρουσιάζει ασυνέχεια- εικόνα 1.2 -αλλά πραγματοποιείται ομαλά. Στην ενδιάμεση περιοχή και οι δύο μηχανισμοί συνυπάρχουν και κανένας δεν μπορεί να αμεληθεί. Η παρουσία μεγίστου στις καμπύλες στο τμήμα B υποδηλώνει την αρχή της μείωσης της συγκέντρωσης στην αέρια φάση με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού απόθεσης. Η παρουσία της κλίσης στις καμπύλες στο τμήμα B υποδηλώνει την αρχή της μείωσης του ρυθμού απόθεσης, ως συνέπεια της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης επιφάνειας για σχηματισμό υμενίου [5].

### 1.3. Πρόδρομες ενώσεις

Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η ομάδα πρόδρομων ενώσεων αμιδικού χαλκού (I). Η ομάδα αυτή προδρόμων χρησιμοποιείται υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου και οδηγεί στη δημιουργία υμενίων χαλκού τα οποία είναι υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας, συμπαγή και δυνατά προσκολλημένα στο υπόστρωμα [5]. Στην παρούσα εργασία ως μοριακή πρόδρομη της συγκεκριμένης οικογένειας προδρόμων ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η ένωση N,N'-δι-ισοπροπύλο-ακεταμιδικός χαλκός (CuAMD)  $[Cu(iPr-Me-amd)]_2$ .

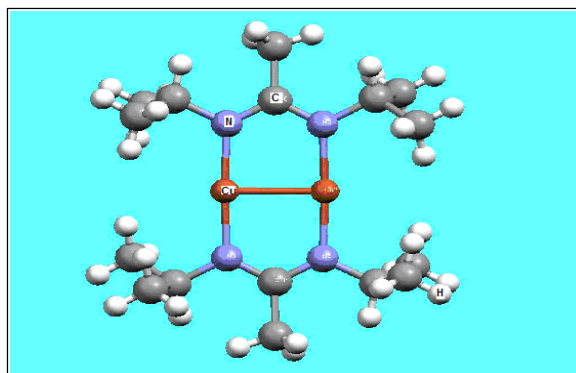
Η χημεία απόθεσης της πρόδρομης αναμένεται να είναι όπως στην ακόλουθη εξίσωση (σχ. 1.3) [8]. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα που αναφέρονται έχουν προκύψει με χρήση της τεχνικής απόθεσης ατομικής στιβάδας (Atomic Layer Deposition-ALD) που είναι μια τεχνική παρόμοια με τη ΧΑΑ στην οποία ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα εκτίθεται σε δυο συμπληρωματικές πρόδρομες ενώσεις.



Σχήμα 1.3: Μηχανισμός απόθεσης της πρόδρομης ένωσης N,N'-δι-sec-βουτυλό-ακεταμιδικός χαλκός [8]

Η πρόδρομη ένωση αντιδρά απευθείας με το μοριακό υδρογόνο, το οποίο προέρχεται από την αέρια φάση όπου χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο. Η διαδικασία απόθεσης υμενίου χαλκού λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεταξύ των 150°C και 350°C, η οποία είναι σχετικά χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με τις θερμοκρασίες απόθεσης άλλων προδρόμων του χαλκού, όπως του χαλκού (II), και έτσι το υμένιο έχει καλύτερη ομοιομορφία και καλύτερη αγωγιμότητα απ' ό,τι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 120°C, δεν παρατηρείται απόθεση χαλκού. Έχει διαπιστωθεί ότι τα ατμώδη παραπροϊόντα των ενώσεων αυτών δεν είναι διαβρωτικά για το υπόστρωμα ή τα κομμάτια του αντιδραστήρα που έρχονται σε επαφή.

Η μοριακή δομή της ένωσης CuAMD παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4, όπου φαίνεται πως η συγκεκριμένη ένωση είναι διμερής σε στερεή κατάσταση.



Σχήμα 1.6: Μοριακή δομή του συμπλέγματος N,N'-δι-ισοπροπύλο-ακεταμιδικός χαλκός CuAMD [Cu(Pr-Me-amd)]

Η νέα αυτή ομάδα προδρόμων φαίνεται να πλεονεκτεί στα περισσότερα σημεία σε σχέση με την ομάδα προδρόμων Cu(II). Τα περισσότερα συμπλέγματα της οικογένειας προδρόμων Cu(I) έχουν χαμηλότερα σημεία τήξης (60-80°C) και έτσι εξαχνώνονται από τη στερεή φάση στην ατμώδη (περίπου στους 95°C) και μετατρέπονται σε ικανοποιητική πηγή ατμών για τη τεχνική της οργανομεταλλικής ΧΑΑ. Ένα ακόμη πλεονέκτημα τους είναι ότι οι θερμοκρασίες απόθεσης τους είναι χαμηλότερες από ότι προηγούμενων των προδρόμων ενώσεων Cu(II) και ως εκ τούτου προκύπτουν υμένια με ομαλότερη επιφάνεια, αφού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται μικρότερα ποσά απόθεσης. Ένα τρίτο πλεονέκτημα είναι πως εξαιτίας της υψηλής τους καθαρότητας έχουν μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Τέλος, σε αντίθεση με την οικογένεια προδρόμων Cu(II) οι συγκεκριμένες πρόδρομες κατά την επεξεργασία τους παράγουν παραπροϊόντα στην αέρια φάση τα οποία δεν είναι διαβρωτικά για το υπόστρωμα ή τον εξοπλισμό με τον οποίο έρχονται σε επαφή και έτσι δεν προκαλούν αδύναμη προσκόλληση του υμενίου.

#### 1.4. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΧΑΑ

Η μέθοδος ΧΑΑ έχει σημαντικά πλεονεκτήματα που την καθιστούν καταλληλότερη διαδικασία σε πολλές περιπτώσεις δημιουργίας λεπτών υμενίων. Αυτά μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Δεν περιορίζεται σε απόθεση «οπτικής επαφής» που είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό της επιμετάλλωσης, της εξάτμισης και άλλων διαδικασιών φυσικής απόθεσης από ατμό (PVD). Οι βαθιές κοιλότητες, οι τρύπες, και άλλες δύσκολες τρισδιάστατες διαμορφώσεις μπορούν συνήθως να επικαλυφθούν με σχετική ευκολία.

- Το ποσοστό απόθεσης είναι υψηλό και τα παχιά υμένα μπορούν να ληφθούν εύκολα (σε μερικές περιπτώσεις το πάχος φτάνει και σε μονάδες cm), η διαδικασία είναι γενικά ανταγωνιστική και πολλές φορές περισσότερο οικονομική από τις διαδικασίες PVD.
- Ο εξοπλισμός της ΧΑΑ δεν απαιτεί υπερβολικές συνθήκες κενού και μπορεί γενικά να προσαρμοστεί σε πολλές παραλλαγές. Η ευελιξία της είναι τέτοια που επιτρέπει πολλές αλλαγές στη σύνθεση κατά τη διάρκεια της απόθεσης και η συναπόθεση των στοιχείων ή των ενώσεων επιτυγχάνεται εύκολα.

Εντούτοις η ΧΑΑ δεν είναι η μόνη μέθοδος απόθεσης υμενίων. Έχει διάφορα μειονεκτήματα, με πιο σημαντικό απ' όλα ότι στις θερμοκρασίες όπου η μέθοδος είναι ευπροσάρμοστη, δηλαδή σε θερμοκρασίες από 600 °C και πάνω, πολλά υποστρώματα δεν είναι θερμικά σταθερά. Ωστόσο η ανάπτυξη του CVD σε περιβάλλον πλάσματος και της οργανομεταλλικής ΧΑΑ αντιμετωπίζει μερικώς αυτό το πρόβλημα. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η απαίτηση σε πρόδρομες ενώσεις (χημικές ενώσεις μέσω των οποίων πραγματοποιείται η απόθεση) και σε συνδυασμό με την υψηλή πίεση ατμών τις καθιστά συχνά επικίνδυνες και ενδεχομένως τοξικές. Τέλος τα υποπροϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι επίσης τοξικά και διαβρωτικά και η εξουδετέρωση τους δαπανηρή [7].

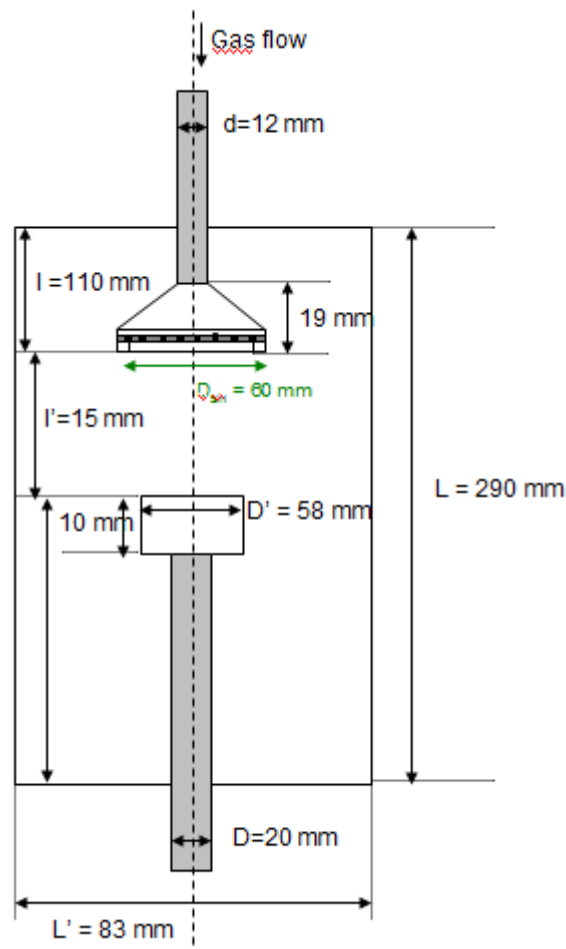


## ΜΕΡΟΣ Α΄: Πειραματικό μέρος

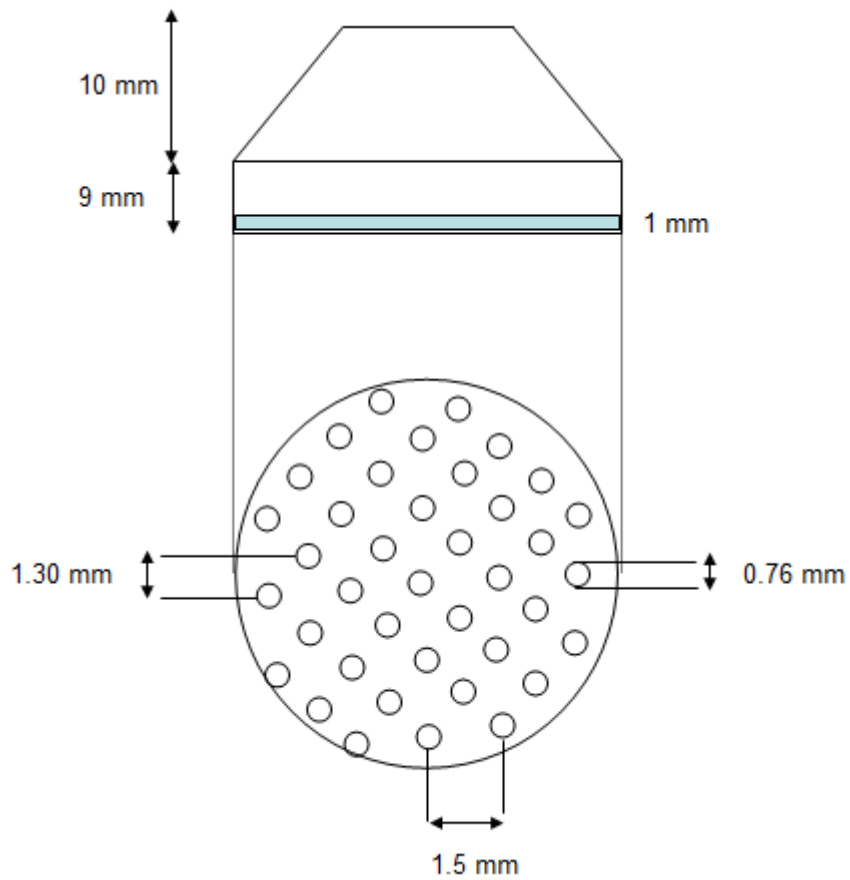
### Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Πειραματική διαδικασία

#### 2.1. Διαστάσεις αντιδραστήρα

Όλα τα πειράματα, τόσο στη χημική απόθεση χαλκού όσο και στη χημική απόθεση αλουμινίου, πραγματοποιήθηκαν στον ίδιο αντιδραστήρα. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό, κάθετο αντιδραστήρα οργανομεταλλικής ΧΑΑ, χαμηλής πίεσης, ψυχρών τοιχωμάτων και μόνιμης ροής τα εξωτερικά τοιχώματα του οποίου είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα 316L. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχει ο φορέας πάνω στον οποίο τοποθετούνται τα υποστρώματα και ο καταιωνιστήρας (showerhead) που βοηθάει στην ομοιογένεια της ροής και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα 304L. Το μήκος του αντιδραστήρα είναι 290mm και στο εσωτερικό του η απόσταση μεταξύ του φορέα και του καταιωνιστήρας είναι 15mm. Στην έξοδο του καταιωνιστήρα υπάρχει ένα δισκίο που αποτελείται από 1450 τρύπες διαμέτρου 0.76mm η καθεμία. Αναλυτικά οι διαστάσεις του αντιδραστήρα φαίνονται στο σχήμα 2.1, ενώ το σχήμα 2.2 επικεντρώνεται στο πλέγμα και τις διαστάσεις του καταιωνιστήρα [4,10].



Σχήμα 2.1: Οι διαστάσεις του αντιδραστήρα [4]



**Σχήμα 2.2: Το πλέγμα του καταιωνιστήρα και οι διαστάσεις του [10]**

Στις δύο επόμενες φωτογραφίες παρουσιάζεται το εσωτερικό του αντιδραστήρα (καταιωνιστήρας και φορέας υποστρωμάτων εικόνα 2.3) μετά την πραγματοποίηση πειράματος και το πλέγμα του καταιωνιστήρα (εικόνα 2.4).



**Εικόνα 2.3: Το εσωτερικό του αντιδραστήρα, κάτω ο φορέας υποστρωμάτων και πάνω ο καταιωνιστήρας**



**Εικόνα 2.4: Το πλέγμα με τις τρύπες του καταιωνιστήρα**

Στην πρώτη φαίνεται το κοκκινωπό χρώμα στο φορέα που οφείλεται στην πραγματοποίηση του πειράματος απόθεσης του χαλκού καθώς και τα υποστρώματα που έχουν τοποθετηθεί πάνω σε αυτόν. Επίσης στην εικόνα αυτή είναι ευδιάκριτη η απόσταση μεταξύ του φορέα και του καταιωνιστήρα που όπως ειπώθηκε παραπάνω είναι 15mm. Στη εικόνα 2.4 μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ο χρωματισμός του καταιωνιστήρα, λόγω του πειράματος απόθεσης χαλκού.

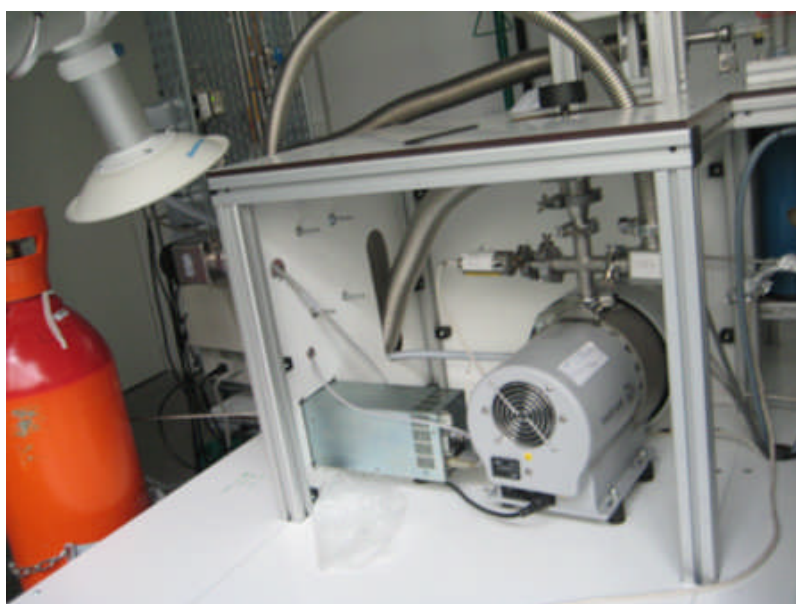
## **2.2. Πειραματική διάταξη**

Για να δοθεί η καλύτερη δυνατή εικόνα της πειραματικής διάταξης παρατίθενται φωτογραφίες του αντιδραστήρα με τις απαραίτητες επεξηγήσεις.



**Εικόνα 2.5: Η διάταξη του αντιδραστήρα**

Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζεται συνολικά η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα. Στο κάτω και δεξιά μέρος της εικόνας φαίνονται οι ρυθμιστές παροχής οι οποίοι συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, απ' όπου ρυθμίζεται η παροχή. Λίγο πιο πάνω ο χοντρός σωλήνας συνδέει τον αντιδραστήρα με τις αντλίες κενού και καταλήγει στην κεντρική βαλβίδα του αντιδραστήρα (butterfly valve) που ρυθμίζει την πίεση στο εσωτερικό του κατά τη διάρκεια του πειράματος, ανάλογα με το πόσο ανοιχτή είναι. Σημειώνεται εδώ ότι στην παραπάνω εικόνα δε φαίνονται κάποια τμήματα του αντιδραστήρα (όπως οι αντλίες κενού) τα οποία βρίσκονται στην πίσω όψη και παρουσιάζονται σε επόμενες εικόνες.



**Εικόνα 2.6:** Η αντλία πρωτογενούς κενού στην πίσω πλευρά του αντιδραστήρα

Στην εικόνα 2.6 παρουσιάζεται η αντλία πρωτογενούς κενού(scroll pump) του αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη αντλία κατεβάζει το κενό στον αντιδραστήρα μέχρι πίεσης της τάξης των  $10^{-3}$  mbar, πριν τεθεί σε λειτουργία η αντλία δευτερογενούς κενού(turbo pump εικόνα 2.6), που το κατεβάζει ακόμα παραπάνω μέχρι  $10^{-5}$  mbar που απαιτούνται για το πείραμα απόθεσης χαλκού. Για το πείραμα απόθεσης αλουμινίου η λειτουργία μόνο της πρωτογενούς αντλίας είναι αρκετή.



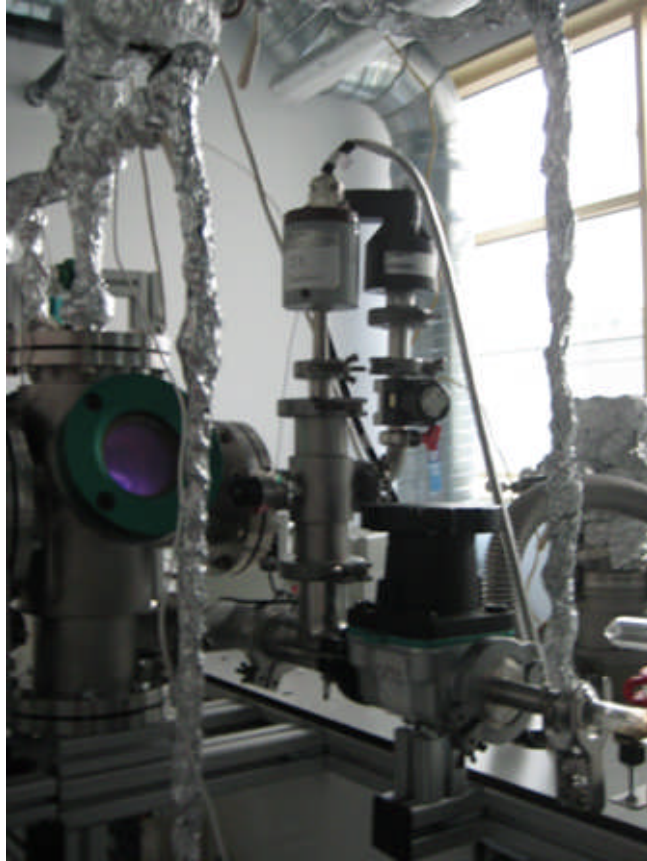
**Εικόνα 2.7: Η αντλία δευτερογενούς κενού και η φιάλη που περιέχει το μείγμα Ar/H<sub>2</sub>**

Η αντλία δευτερογενούς κενού συνδέεται με τον αντιδραστήρα μέσω της βαλβίδας που φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Για τη σωστή χρήση της πρέπει να τροφοδοτείται κατά τη διάρκεια λειτουργία της με άζωτο. Στο κάτω μέρος της εικόνας φαίνονται και τα τρία καταγραφικά πίεσης του αντιδραστήρα. Το κάτω αναφέρεται στην πίεση μέσα στον αντιδραστήρα, το πάνω δεξιά καταγράφει την πίεση του συστήματος όταν σε λειτουργία είναι η αντλία πρωτογενούς κενού και το πάνω αριστερά όταν σε λειτουργία είναι η πίεση δευτερογενούς κενού. Στην ίδια εικόνα επίσης φαίνεται και η φιάλη παροχής μείγματος Ar/H<sub>2</sub> του αντιδραστήρα. Το H<sub>2</sub> αποτελεί το 10% του μείγματος.



**Εικόνα 2.8: Η παγίδα αζώτου**

Η παγίδα αζώτου είναι ένα ψυχρό δοχείο το οποίο κατά τη διάρκεια του πειράματος γεμίζει με υγρό άζωτο ( $N_2$ ), ώστε να ψύχονται τα θερμά αέρια αζώτου και υδρογόνου (όσο δεν αντέδρασε κατά την απόθεση) τα οποία συμμετέχουν στην απόθεση χαλκού, αλλά και τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης και να συλλέγονται ως υγρά σε αυτή. Στο δεξιό της μέρος η παγίδα ενώνεται με το σωλήνα που οδηγεί στις αντλίες κενού, ενώ στο αριστερό μέρος ενώνεται με τον κυρίως αντιδραστήρα, μέσω της βάνας που φαίνεται στην εικόνα 2.9.



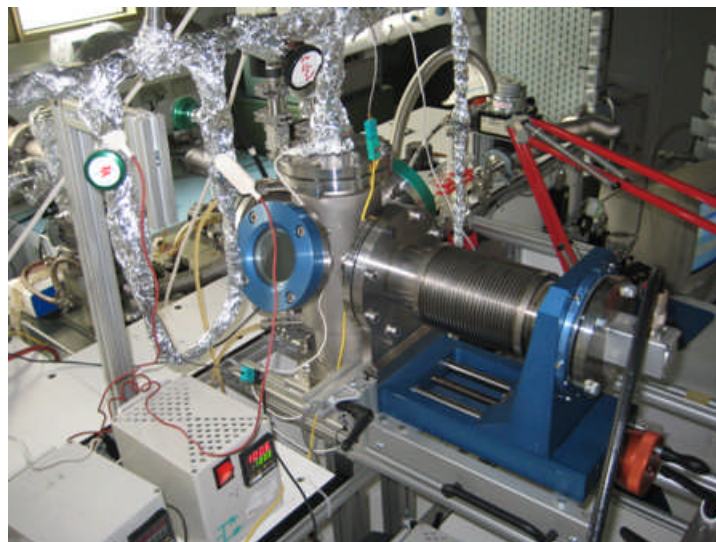
**Εικόνα 2.9: Η βάνα του αντιδραστήρα για επικοινωνία με τις αντλίες, ο αντιδραστήρας και οι αισθητήρες πίεσης**

Στην εικόνα 2.9 σε πρώτο πλάνο φαίνεται η κεντρική βαλβίδα του αντιδραστήρα. Η βαλβίδα αυτή είναι της μορφής “butterfly valve” και ανάλογα με το αν είναι ανοιχτή ή κλειστή ρυθμίζει την επικοινωνία ή όχι αντίστοιχα, του αντιδραστήρα με τις αντλίες κενού. Στην πίσω πλευρά της εικόνας φαίνονται στα αριστερά ο κυρίως αντιδραστήρας και στα δεξιά οι αισθητήρες πίεσης που συνδέονται με τα καταγραφικά. Ο ασημί χρώματος μετράει την πίεση μέσα στον αντιδραστήρα και συνδέεται με την κεντρική βαλβίδα που περιγράφηκε στην εικόνα 2.5, ενώ ο μαύρου χρώματος μετράει την πίεση δευτερογενούς κενού και συνδέεται με την αντλία δευτερογενούς κενού. Όσον αφορά τον αντιδραστήρα και τις συνδέσεις που φαίνονται, αυτές παρουσιάζονται καλύτερα στην επόμενη φωτογραφία και περιγράφονται.



**Εικόνα 2.10: Το άνω τμήμα του αντιδραστήρα**

Στην εικόνα 2.10 φαίνεται ο αντιδραστήρας με το άνω τμήμα του, που αποτελείται από κάποιες συνδέσεις. Όπως είναι η εικόνα, η δεξιά σωλήνωση αποτελεί τη σύνδεση του αντιδραστήρα με τη ροή του αντιδρώντος αερίου, του  $H_2$ . Αφού ανοιχτεί η φιάλη του μείγματος και ρυθμιστεί η παροχή του, το μείγμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα μέσω αυτής της σύνδεσης. Απ' τα αριστερά του αντιδραστήρα εισέρχεται η πρόδρομη ένωση αφού παρασυρθεί από το φέρον αέριο, το  $N_2$ . Η άνω σύνδεση του αντιδραστήρα αποτελεί τη γραμμή διαλυτώσεως μέσω της οποίας εισέρχεται στον αντιδραστήρα το αέριο διαλυτώσεως, το  $N_2$ .

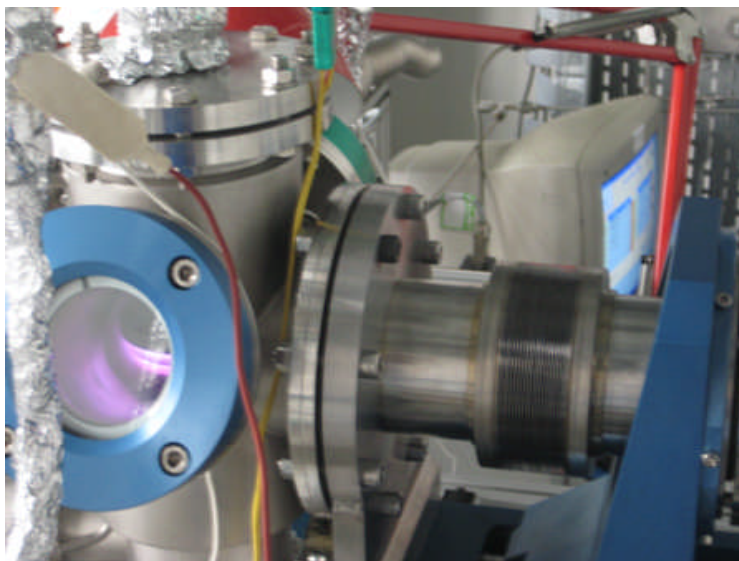


**Εικόνα 2.11: Το μπροστινό μέρος του αντιδραστήρα**

Το μπροστινό μέρος του αντιδραστήρα φιλοξενεί το πλάσμα υδρογόνου και μπορεί να βιδώνεται και να ξεβιδώνεται με τη ροδέλα που φαίνεται στο κάτω δεξιά τμήμα της φωτογραφίας. Όταν είναι όπως στην παραπάνω εικόνα, το πλάσμα είναι ανενεργό ενώ όταν είναι όπως στην επόμενη πρόκειται να τεθεί σε λειτουργία. Το πλάσμα εφαρμόζει στον αντιδραστήρα με 8 μπουλόνια. Όταν αυτά αφαιρεθούν τότε



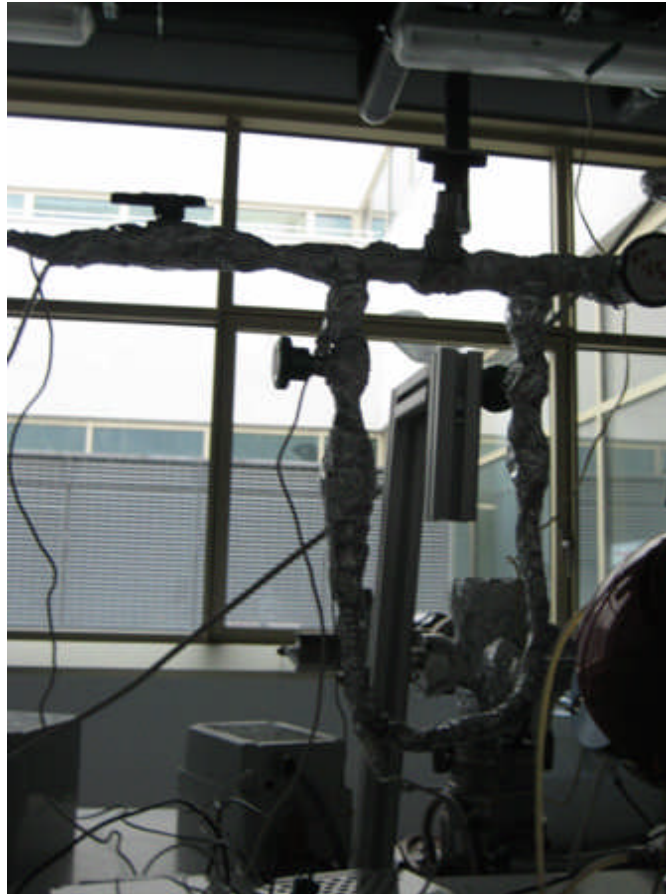
ανοίγει ο αντιδραστήρας (εικόνα 2.13). Περαιτέρω ανάλυση για το πλάσμα υδρογόνου ακολουθεί στην παράγραφο 2.4.



**Εικόνα 2.12:** Το μπροστινό μέρος του αντιδραστήρα είναι βιδωμένο, ενδεικτικό της λειτουργίας του πλάσματος υδρογόνου. Απ' το παράθυρο του αντιδραστήρα διακρίνεται και το χαρακτηριστικό μοβ χρώμα που εκπέμπει το πλάσμα κατά τη λειτουργία του

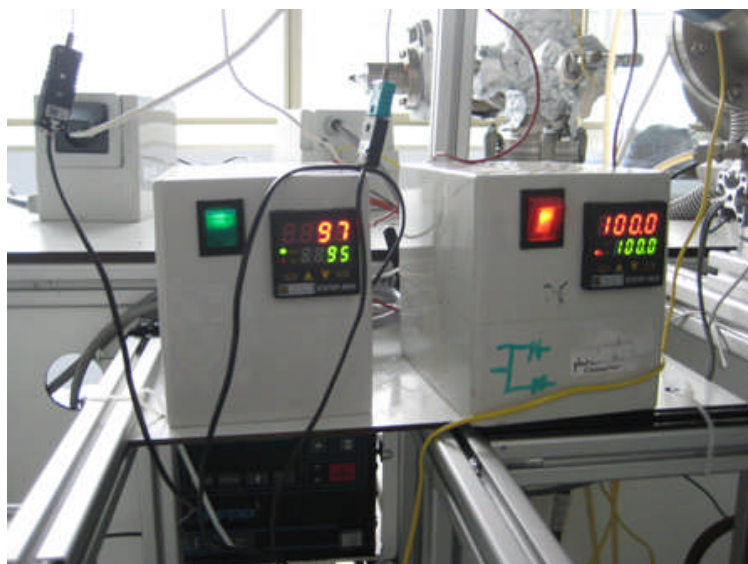


**Εικόνα 2.13:** Το μπροστινό τμήμα του αντιδραστήρα έχει αφαιρεθεί για το άνοιγμά του. Διακρίνονται οι υποδοχές για τα μπουλόνια και η μαύρη πλαστική φλάντζα που εξασφαλίζει την κατάλληλη επαφή κατά το κλείσιμο



Εικόνα 2.14: Η διάταξη σε σχήμα U που φαίνεται στην εικόνα αποτελεί τον εξαχνωτήρα, όπου τοποθετείται η πρόδρομη ένωση

Στη φωτογραφία 2.14 παρουσιάζεται η διάταξη του εξαχνωτήρα, μέσα στην οποία τοποθετείται η πρόδρομη ένωση του χαλκού. Όπως φαίνεται έχει σχήμα **U**, το οποίο και στα αριστερά και στα δεξιά έχει από μία βάνα. Το πλέγμα στο οποίο τοποθετείται η πρόδρομη ένωση του χαλκού βρίσκεται στο αριστερό μέρος του **U**. Απ' το σωλήνα στον οποίο συνδέεται ο εξαχνωτήρας περνάει το φέρον αέριο, το  $N_2$ . Όταν η θερμοκρασία του εξαχνωτήρα γίνει η κατάλληλη για την πειραματική διαδικασία, ανοίγουν οι δύο βάνες του και κλείνει η κάθετη στρογγυλή βαλβίδα που βρίσκεται ακριβώς πάνω από αυτόν. Έτσι το άζωτο περνάει από το **U** και συμπαρασύρει την πρόδρομη ένωση, την οποία οδηγεί μέσα στον αντιδραστήρα μέσω της βαλβίδας  $V_5$  που φαίνεται στην εικόνα. Για την θέρμανση του εξαχνωτήρα, όπως και όλων των τμημάτων του αντιδραστήρα, χρησιμοποιούνται ρυθμιστές θερμοκρασίας με ένα ζεύγος θερμοστοιχείων. Στην εικόνα 2.15 παρουσιάζονται δύο τέτοιοι ρυθμιστές.



**Εικόνα 2.15: Ρυθμιστές θερμοκρασίας**

Στην παραπάνω φωτογραφία στον αριστερό ρυθμιστή και τα δύο θερμοστοιχεία είναι συνδεδεμένα στον εξαχνωτήρα, ενώ στο δεξιό το πρώτο θερμοστοιχείο συνδέεται στην είσοδο του αντιδραστήρα και το δεύτερο στη γραμμή του φέροντος αερίου. Για ασφαλέστερο έλεγχο της θερμοκρασίας ο κάθε ρυθμιστής έχει και ένα τρίτο θερμοστοιχείο το οποίο μετράει τη θερμοκρασία. Στις ενδείξεις που εμφανίζονται στο πάνελ, η πράσινη είναι αυτή που τίθεται από τον πειραματιστή και η κόκκινη είναι τη θερμοκρασία που έχει τη δεδομένη στιγμή το σημείο στο οποίο συνδέεται ο ρυθμιστής.



**Εικόνα 2.16: Το αριστερό τμήμα του αντιδραστήρα**

Στο αριστερό τμήμα του αντιδραστήρα υπάρχει μόνο η γραμμή φέροντος αερίου που στη μία της άκρη καταλήγει στον αντιδραστήρα και στην άλλη της, αφού περάσει πίσω από αυτόν, καταλήγει στη φιάλη του  $N_2$  που βρίσκεται έξω από το χώρο του αντιδραστήρα, σε υπαίθριο χώρο.

### **2.3. Πρωτόκολλα πειραματικής διαδικασίας**

Για την ομαλή διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, τη σωστή χρήση, προστασία και συντήρηση του αντιδραστήρα και την εξασφάλιση των καλύτερων δυνατών συνθηκών για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η συνολική πειραματική διαδικασία διέπεται από μια σειρά πρωτοκόλλων που ως στόχο έχουν να εξασφαλίσουν όλα τα παραπάνω.

#### **2.3.1. Πρωτόκολλο προετοιμασίας υποστρωμάτων**

Κατά τη διεξαγωγή της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υποστρωμάτων, αυτά που είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και αυτά από πυρίτιο. Τα δείγματα αυτά πριν την τοποθέτησή τους στον αντιδραστήρα υφίσταντο μια διεργασία καθαρισμού.

Για τα υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα το πρωτόκολλο καθαρισμού που εφαρμόζεται είναι το εξής:

1. Διαμορφώνονται ορθογώνια ή τετράγωνα υποστρώματα επιφάνειας 0,5 ή 1 cm<sup>2</sup> αντίστοιχα.
2. Γυαλίζεται η επιφάνεια των δειγμάτων μέχρι να μοιάζει με καθρέπτη (mirror surface), χρησιμοποιώντας τα λειαντικά χαρτιά 600, 1200, 2400, 4000.
3. Τα γυαλισμένα δείγματα καθαρίζονται σε λουτρό υπερήχων αρχικά με ακετόνη για 5 λεπτά και στη συνέχεια με αιθανόλη για άλλο τόσο χρονικό διάστημα και στο τέλος στεγνώνονται χρησιμοποιώντας αργό.
4. Τα υποστρώματα τοποθετούνται σε φούρνο στους 50°C για 20 λεπτά για την αποφυγή των όποιων στοιχείων υγρασίας.

Στην πράξη το νούμερο 1 του παραπάνω πρωτοκόλλου παραλείπεται, γιατί τα δείγματα στέλνονται ήδη διαμορφωμένα στις διαστάσεις που αναφέρονται από τον προμηθευτή. Η διαδικασία λείανσης της επιφάνειας των υποστρωμάτων γίνεται, γιατί αρχικά αυτά παρουσιάζουν ανομοιομορφία και τραχύτητα στην επιφάνειά τους. Με τα λειαντικά χαρτιά χαράσσεται η επιφάνειά τους και μοιάζει με αυτή του καθρέπτη. Οι αριθμοί των λειαντικών χαρτιών υποδηλώνουν σε τι βαθμό χαράσσεται η επιφάνεια των υποστρωμάτων. Έτσι το 600 δημιουργεί έντονες αυλακώσεις στην επιφάνεια, το 1200 χαράζει βαθύτερα «σβήνοντας» τις προηγούμενες αυλακώσεις από το 600, το 2400 ακόμα βαθύτερα και το 4000 «σβήνοντας» τις αυλακώσεις του 2400 δημιουργεί μια λεία επιφάνεια που μοιάζει με αυτή του καθρέπτη. Η προσέγγιση της επιφάνειας-καθρέπτη κατά την προετοιμασία των δειγμάτων από ανοξείδωτο χάλυβα είναι πολύ σημαντική για την απόθεση, γιατί τη βοηθάει σε ότι αφορά την ομοιομορφία του

υμενίου που αποτίθεται. Η διαδικασία καθαρισμού που ακολουθεί τη λείανση είναι απαραίτητη πριν την τοποθέτηση των υποστρωμάτων στον αντιδραστήρα, λόγω του ότι η χημική απόθεση χαλκού από ατμό απαιτεί υψηλό κενό και ο καλύτερος δυνατός καθαρισμός των δειγμάτων όπως και η μέγιστη απαγωγή της υγρασίας βοηθάει στην ταχύτερη αποκατάσταση συνθηκών υψηλού κενού. Γενικώς η προετοιμασία των υποστρωμάτων από ανοξείδωτο χάλυβα είναι μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία, που διαρκεί περίπου 100 λεπτά, συνυπολογίζοντας ότι για κάθε πείραμα απόθεσης απαιτούνται 5 τέτοια δείγματα.

Για τα υποστρώματα από πυρίτιο το πρωτόκολλο προετοιμασίας τους έχει ως εξής:

1. Διαμορφώνονται τετράγωνα ή ορθογώνια υποστρώματα επιφάνειας 1 ή 1,5 cm<sup>2</sup> αντίστοιχα.
2. Τα υποστρώματα εμβαπίζονται σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος(HF) με αναλογία οξέος:νερού, 1:10, για ένα λεπτό.
3. Στη συνέχεια ξεπλένονται με νερό.
4. Στεγνώνονται με τη χρήση αργού.

Ισχύει όπως και παραπάνω ότι τα δείγματα στέλνονται ήδη διαμορφωμένα στις διαστάσεις που αναφέρονται από τον προμηθευτή. Η επιφάνεια των υποστρωμάτων από πυρίτιο παρουσιάζει αρκετά καλή ομοιομορφία και είναι λεία από μόνη της γι' αυτό δεν εφαρμόζεται η διαδικασία λείανσης σ' αυτό το είδος υποστρωμάτων παρά μόνο μια διαδικασία καθαρισμού. Ως εκ τούτου η όλη διαδικασία δεν είναι χρονοβόρα.

### **2.3.2. Η ζύγιση των υποστρωμάτων πριν και μετά το πείραμα**

Μετά τη διαδικασία λείανσης ή/και καθαρισμού των δειγμάτων ακολουθεί η ζύγισή τους. Η ζύγιση πριν και μετά το πείραμα είναι απαραίτητη γιατί μέσω αυτής γίνεται προσέγγιση του μεγέθους του υμενίου που αποτέθηκε στα υποστρώματα. Πριν το πείραμα τα δείγματα δεν αποτελούνται παρά μόνο από το υλικό κατασκευής τους. Μετά το πείραμα απόθεσης όμως, τα ίδια υποστρώματα είναι επικαλυμμένα με λεπτά υμένα χαλκού. Από τη διαφορά μεταξύ των ζυγίσεων πριν και μετά το πείραμα προκύπτει το μέγεθος της επικάλυψης.

Για να γίνουν οι επιθυμητές ρυθμίσεις, ο ζυγός (εικόνα 2.17), ακρίβειας 5 δεκαδικών ψηφίων, καθαρίζεται με ένα πινέλο για απομάκρυνση σωματιδίων από προηγούμενες μετρήσεις, που μπορούν να επηρεάσουν τις ενδείξεις του. Λόγω της μεγάλης του ακρίβειας, η σταθεροποίηση του 5<sup>ου</sup> δεκαδικού ψηφίου είναι αρκετά

δύσκολη και για να γίνεται καλύτερη προσέγγιση της μέτρησης γίνονται τρεις ζυγίσεις για κάθε δείγμα και λαμβάνεται ο μέσος όρος τους.



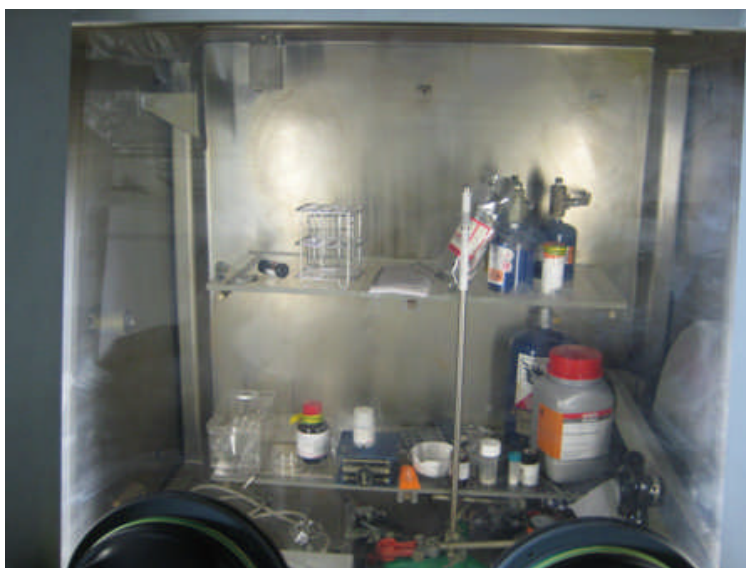
Εικόνα 2.17: Ο ζυγός, ακρίβειας 5 δεκαδικών ψηφίων, με τον οποίο γίνεται η ακριβής μέτρηση των υποστρωμάτων πριν και μετά την διαδικασία χημικής απόθεσης.

### **2.3.3. Πρωτόκολλο φόρτισης της πρόδρομης ένωσης στον εξαχνωτήρα**

Η χημεία της πρόδρομης ένωσης του χαλκού που χρησιμοποιείται στο πείραμα, αναφέρθηκε ήδη στην παράγραφο 1.3. Λόγω του ότι θα πρέπει να αποφεύγεται η μόλυνσή της, η τοποθέτησή της στο πλέγμα του εξαχνωτήρα γίνεται μέσα σε ειδικό προστατευόμενο χώρο, το glovebox, όπου έχουν εξασφαλισθεί συνθήκες κενού και προστασίας από τον ήλιο, ώστε να αποφεύγεται η επαφή της με την ατμόσφαιρα. Στις εικόνες 2.18 και 2.19 που ακολουθούν παρουσιάζεται ο χώρος αυτός.



Εικόνα 2.18: Το glovebox όπου γίνεται η φόρτιση της πρόδρομης ένωσης στον εξαχνωτήρα



**Εικόνα 2.19: Μέσα στο glovebox όπου φυλάσσονται οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται, καθώς και άλλες χημικές ενώσεις**

Πριν αρχίσει η διαδικασία φόρτισης της προδρόμου ένωσης στον εξαχνωτήρα, αυτός τοποθετείται αρχικά στον προθάλαμο που φαίνεται στη φωτογραφία 2.18 στα δεξιά του κυρίως χώρου του glovebox, και παραμένει εκεί για μία μέρα υπό κενό  $-1\text{mbar}$ , για την απομάκρυνση ακαθαρσιών. Όταν παρέλθει αυτός ο χρόνος, ο εξαχνωτήρας εισέρχεται στον κυρίως θάλαμο μέσω μιας πόρτας (διακρίνεται στα δεξιά της εικόνας 2.19), με την οποία επικοινωνεί ο προθάλαμος με τον κυρίως χώρο. Στον κυρίως θάλαμο πρώτα απομακρύνεται από τον εξαχνωτήρα όση από την πρόδρομη ένωση δεν έχει αντιδράσει σε προηγούμενο πείραμα και ζυγίζεται αυτή η ποσότητα, και στη συνέχεια ζυγίζεται νέα ποσότητα προδρόμου ένωσης και τοποθετείται στο πλέγμα του εξαχνωτήρα για επόμενο πείραμα. Στον προθάλαμο κενού εκτός από τον εξαχνωτήρα τοποθετούνται και νέες φλάντζες για τις συνδέσεις του καθώς και όργανα που χρειάζονται για τη ζύγιση και τη φόρτιση της προδρόμης ένωσης στον εξαχνωτήρα (όπως χωνί και ποτήρι ζέσεως). Το κενό στον προθάλαμο γίνεται μέσω αντλίας με την οποία συνδέεται αυτός. Όταν επιθυμείται το άνοιγμα της πόρτας που συνδέει τον προθάλαμο με τον κυρίως χώρο ή το άνοιγμα του προθαλάμου στην ατμόσφαιρα για την τοποθέτηση σε αυτόν των αντικειμένων που χρειάζονται για τη διαδικασία, διακόπτεται η σύνδεση του προθαλάμου με την αντλία και παραμένει έτσι μέχρι να τελειώσουν οι όποιες εργασίες στο glovebox και απομονωθεί εκ νέου ο κάθε χώρος. Πριν την τοποθέτηση των χεριών του πειραματιστή στα μαύρα γάντια του glovebox χρησιμοποιούνται και γάντια μιας χρήσης για να αποφεύγεται κατά το δυνατό ο κίνδυνος να τρυπήσουν τα γάντια του χώρου και να μείνει αυτός εκτεθειμένος στην ατμόσφαιρα. Τέλος αναφέρεται ότι όλες οι πρόδρομες καθώς και άλλες χημικές ενώσεις τοποθετούνται στο χώρο του glovebox μόνο αν υπάρχει πρόθεση να χρησιμοποιηθούν. Πριν την τοποθέτησή

τους σε αυτό το χώρο φυλάσσονται σε ψυγείο, σε κατάλληλες συνθήκες (εικόνα 2.20).



Εικόνα 2.20: Ψυγείο φύλαξης προδρόμων και άλλων χημικών ενώσεων

#### **2.3.4. Πρωτόκολλο για τη σωστή χρήση και συντήρηση του αντιδραστήρα**

Το συγκεκριμένο πρωτόκολλο είναι σημαντικό γιατί αφορά τη σωστή χρήση του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και τη συντήρησή του όταν παραμένει ανενεργός. Σκοπός είναι να προστατεύεται τόσο ο αντιδραστήρας από επιμολύνσεις παραμένοντας απομονωμένος από την ατμόσφαιρα, όσο και οι αντλίες κενού, για να επιτυγχάνονται ταχύτερα οι επιθυμητές για τα πειράματα απόθεσης συνθήκες οι αντλίες κενού. Εξ' άλλου υπάρχουν και οικονομικοί λόγοι, καθώς η αγορά των αντλιών κενού και ιδιαίτερα αυτή του δευτερογενούς κενού, είναι ακριβές. Το πρωτόκολλο που αναφέρεται στη σωστή χρήση και συντήρηση του αντιδραστήρα χωρίζεται σε τρία μέρη. Σε αυτό που αφορά στο καθαυτό πείραμα απόθεσης, σε αυτό που αφορά στο άνοιγμα του αντιδραστήρα μετά το πέρας του πειράματος και σε αυτό που αφορά στην επίτευξη κενού στον αντιδραστήρα πριν την πραγματοποίηση του πειράματος απόθεσης.



## Πείραμα απόθεσης χαλκού

1. Αλλάζουν οι θερμοκρασίες των γραμμών, του φορέα υποστρωμάτων και των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, για να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για το πείραμα απόθεσης του χαλκού.
2. Αρχίζει η παροχή μείγματος Ar/H<sub>2</sub> στην κατάλληλη γραμμή (γραμμή 4, εικόνα 2.28, Παρ.2.5):στη φιάλη που περιέχει το μείγμα Ar/H<sub>2</sub> τίθενται 2 bar στο μανόμετρο (εικόνα 2.5), η παροχή ορίζεται στα 10sccm μέσω του ρυθμιστή παροχής και ανοίγουν οι βάνες σύνδεσης της γραμμής με τον αντιδραστήρα.
3. Η ροή του μείγματος αυξάνεται σταδιακά στα 100sccm και μετά το πέρας 10 λεπτών, τίθεται σε λειτουργία το πλάσμα υδρογόνου. Στον κινητήρα του το κουμπί γυρνάει στην ένδειξη on και στο πάνελ λειτουργίας του αφού πατηθεί στην ίδια ένδειξη το κόκκινο κουμπί (Παρ.2.4) τίθενται 80W. Το πλάσμα υδρογόνου αφήνεται να λειτουργήσει για 30 λεπτά.
4. Αρχίζει η διέλευση αζώτου στις γραμμές φέροντος αερίου και αερίου διαλυτώσεως και αυξάνεται η ροή του μείγματος Ar/H<sub>2</sub>:
  - i. Στο μανόμετρο της φιάλης αζώτου τίθεται πίεση 2bar.
  - ii. Στο ρυθμιστή παροχή της γραμμής φέροντος αερίου τίθεται ροή 10sccm, ανοίγουν οι βάνες σύνδεσης της γραμμής με τον αντιδραστήρα και αυξάνεται σταδιακά η ροή στα 50sccm.
  - iii. Στο ρυθμιστή παροχή της γραμμής αερίου διαλυτώσεως τίθεται ροή 10sccm, ανοίγουν οι βάνες σύνδεσης της γραμμής με τον αντιδραστήρα και αυξάνεται σταδιακά η ροή στα 50sccm.
  - iv. Τέλος αυξάνεται σταδιακά και η ροή του μείγματος Ar/H<sub>2</sub> στα 225sccm.
5. Η κεντρική βαλβίδα (butterfly valve-εικόνα 2.3) ρυθμίζεται να παραμένει 30% ανοιχτή ώστε η πίεση στον αντιδραστήρα να διατηρείται στα 10torr για τις συγκεκριμένες παροχές αερίων (εικόνα 2.29).
6. Τίθεται η επιθυμητή θερμοκρασία στο ρυθμιστή που είναι συνδεδεμένος με τον εξαχνωτήρα, όπου περιέχεται η πρόδρομη ένωση του χαλκού και αναμένεται η επίτευξη των επιθυμητών θερμοκρασιών τόσο σε αυτόν όσο και στα υπόλοιπα σημεία του αντιδραστήρα.
7. Μόλις συμβεί αυτό, ανοίγουν οι βάνες του εξαχνωτήρα και κλείνει η βάνα πάνω από αυτόν (εικόνα 2.14), ώστε να περάσει το φέρον αέριο από το πλέγμα του παρασύροντας την πρόδρομη ένωση. Όταν ανοίξουν αυτές οι βάνες αρχίζει η χρονομέτρηση.

8. Ελέγχεται πότε αρχίζει να συμβαίνει απόθεση (δια γυμνού οφθαλμού), σημειώνεται ο χρόνος αυτός ως χρόνος επώασης και μετράται από εκείνη τη στιγμή ο καθαρός χρόνος πειράματος.
9. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, συμπληρώνεται υγρό άζωτο στην παγίδα αζώτου, ώστε να κατακρατείται σε αυτή ότι δεν αντέδρασε ή/και τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης.
10. Μετά το πέρας του πειράματος απόθεσης:
  - i. Σταματά η θέρμανση όλων των γραμμών του αντιδραστήρα.
  - ii. Διακόπτεται η διέλευση του φέροντος αερίου από τον εξαχνωτήρα, με το άνοιγμα της βάνας που βρίσκεται πάνω από αυτόν.
  - iii. Το μείγμα Ar/H<sub>2</sub> συνεχίζει να διέρχεται από τον αντιδραστήρα για 15 λεπτά ακόμη.
  - iv. Μόλις ο εξαχνωτήρας φτάσει τη θερμοκρασία των 40°C απομονώνεται από το υπόλοιπο σύστημα με το κλείσιμο των βαλβίδων του.
  - v. Ο αντιδραστήρας γεμίζει με άζωτο μέχρι η πίεση στο ρυθμιστή της κεντρικής βαλβίδας να προσεγγίσει την ατμοσφαιρική (760mmHg).
  - vi. Διακόπτεται η ροή του αζώτου.
  - vii. Κλείνουν όλες οι βαλβίδες.
  - viii. Διακόπτεται η λειτουργία της αντλίας πρωτογενούς κενού.

Στα βήματα 2, 3, 4 αναφέρεται ότι η παροχή των αερίων αυξάνεται σταδιακά. Αυτό συμβαίνει, γιατί ενώ με τη χρήση της αντλίας πρωτογενούς κενού υπάρχει πίεση της τάξης των 10<sup>-2</sup>mbar, όταν ξεκινάει η παροχή των αερίων στον αντιδραστήρα, η πίεση αυξάνεται απότομα και υπάρχει κίνδυνος να παρασυρθούν τα υποστρώματα που βρίσκονται πάνω στο φορέα και να πέσουν από αυτόν.

### **Άνοιγμα του αντιδραστήρα μετά το πέρας του πειράματος**

1. Για το άνοιγμα του αντιδραστήρα διασφαλίζεται ότι όλες οι βάνες είναι κλειστές και ότι η πίεση του συστήματος είναι περίπου ίση με την ατμοσφαιρική (760mmHg).
2. Ξεβιδώνονται τα μπουλόνια του μπροστινού τμήματος του αντιδραστήρα και αυτό αποσπάται, προσεκτικά, οριζόντια για το άνοιγμα του αντιδραστήρα.
3. Μετακινείται η ελαστική φλάντζα και το κυκλικό σίδερο στην είσοδο του αντιδραστήρα και καθαρίζονται.

4. Για να μη χαθούν τα δείγματα μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη μετακίνησή τους, χρησιμοποιείται φύλλο αλουμινίου, για να καλύψει το κενό που υπάρχει μεταξύ του φορέα και της εισόδου του αντιδραστήρα (εικόνα 2.21).
5. Μετακινούνται τα δείγματα έξω από τον αντιδραστήρα.
6. Καθαρίζονται τα μέρη του αντιδραστήρα (ο καταιωμιστήρας, τα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα, η ελαστική φλάντζα στην είσοδό του, τα παράθυρά του).
7. Τοποθετούνται πάνω στο φορέα τα νέα δείγματα για το επόμενο πείραμα.
8. Κλείνει το μπροστινό τμήμα του αντιδραστήρα και βιδώνονται τα μπουλόνια.



Εικόνα 2.21: Τοποθέτηση φύλλου αλουμινίου για κάλυψη του κενού μεταξύ φορέα και εισόδου του αντιδραστήρα, για να αποφεύγεται το χάσιμο των επικαλυμμένων υποστρωμάτων

### Επίτευξη κενού στον αντιδραστήρα

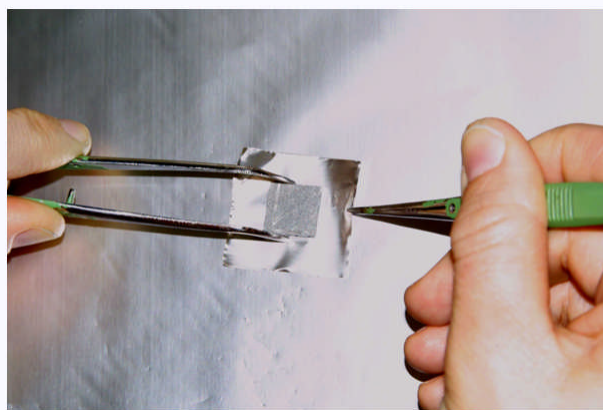
1. Τίθεται σε λειτουργία η αντλία πρωτογενούς κενού.
2. Ανοίγουν η κεντρική βαλβίδα και η βαλβίδα σύνδεσης της αντλίας με τον αντιδραστήρα.
3. Η πίεση στον αντιδραστήρα πέφτει στα 0 torr.
4. Αναμένεται το πρωτογενές κενό να φτάσει σε τιμές της τάξης των  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar.
5. Προστίθεται υγρό άζωτο στην παγίδα αζώτου, ώστε να συλλέγεται σε αυτή ότι δεν αντέδρασε ή/και τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης.
6. Μόλις επιτευχθεί το επιθυμητό κενό από την αντλία πρωτογενούς κενού, τίθεται σε λειτουργία η αντλία δευτερογενούς κενού, για περαιτέρω μείωση της πίεσης.

7. Για τη σωστή λειτουργία της αντλίας δευτερογενούς κενού, διοχετεύεται στο κύκλωμά της αέριο άζωτο.
8. Ανοίγουν οι βαλβίδες επικοινωνίας της αντλίας δευτερογενούς κενού με τον αντιδραστήρα και κλείνουν οι βαλβίδες επικοινωνίας της αντλίας πρωτογενούς κενού, ώστε οι δύο αντλίες να λειτουργούν συνδεδεμένες σε σειρά.
9. Τίθεται θερμοκρασία περίπου 100°C σε όλους τους ρυθμιστές θερμοκρασίας του αντιδραστήρα (φορέα, γραμμών, τοιχωμάτων).
10. Οι δύο αντλίες αφήνονται να λειτουργήσουν, μέχρι να επιτευχθεί κενό της τάξης των  $10^{-5}$  mbar.

### **2.3.5. Πρωτόκολλο φύλαξης των επικαλυμμένων υποστρωμάτων**

Τα επικαλυμμένα υποστρώματα που έχουν προέλθει από πείραμα απόθεσης πρέπει να φυλάσσονται, ώστε η επιφάνεια με την επικάλυψη να προστατεύεται από γρατζουνίσματα και μολύνσεις. Η μέθοδος φύλαξής τους εξασφαλίζει ότι τίποτα δεν έρχεται σε επαφή με την επιφάνειά τους και περιλαμβάνει το περιτύλιγμα τους με φύλλα αλουμινίου. Μόνο η ματ επιφάνεια των φύλλων αλουμινίου έρχεται σε επαφή με την κάτω και τις πλαϊνές πλευρές του υποστρώματος. Χρησιμοποιείται μόνο η ματ επιφάνεια των φύλλων αλουμινίου γιατί η άλλη πλευρά είναι λουστραρισμένη. Οι τσιμπίδες που έρχονται σε επαφή με το δείγμα κατά τη διάρκεια της περιτύλιξής του πρέπει να είναι καθαρές [11].

1. Κόβονται κομμάτια φύλλου αλουμινίου λίγο μεγαλύτερα από το δείγμα που πρόκειται να περιτυλιχθεί [11].
2. Με την μία τσιμπίδα το υπόστρωμα τοποθετείται στη ματ πλευρά του αλουμινίου, με την επικαλυμμένη επιφάνεια προς τα επάνω, και με την άλλη τσιμπίδα αρχίζει το δίπλωμα του φύλλου αλουμινίου (εικόνα 2.22) [11].



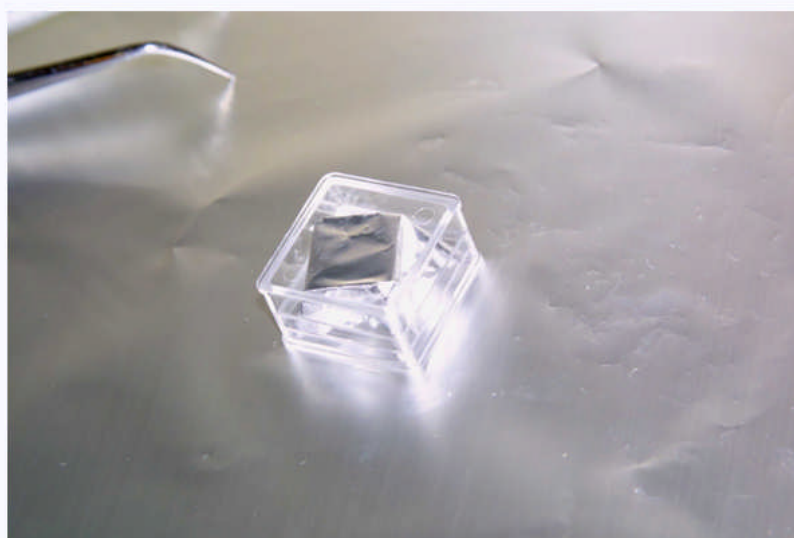
**Εικόνα 2.22: Διαδικασία φύλαξης επικαλυμμένων υποστρωμάτων [11]**

3. Στο τέλος του διπλώματος όλων των πλευρών του αλουμινίου γύρω από το δείγμα, αυτό έχει την παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.23: Μετά το πέρας του διπλώματος [11]

4. Τέλος το περιτυλιγμένο σε φύλλο αλουμινίου δείγμα τοποθετείται μέσα σε κουτάκι. Με τον τρόπο που έχει διπλωθεί ακόμα και να περιστραφεί το κουτάκι η επικαλυμμένη επιφάνεια δεν έρχεται σε επαφή με τίποτα [11].

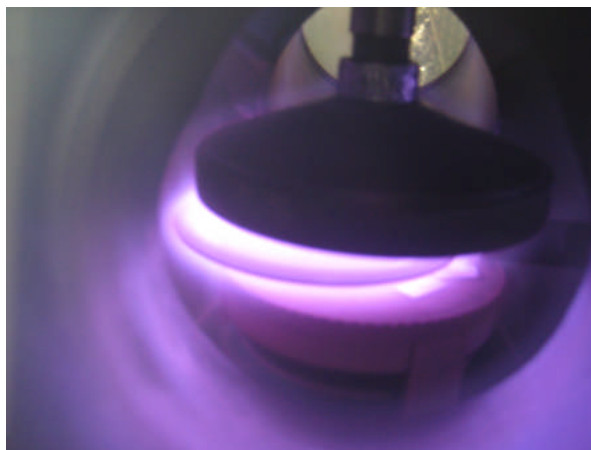


Εικόνα 2.24: Το διπλωμένο δείγμα τοποθετείται σε κουτάκι και ακόμα και στην περιστροφή του η επιφάνεια με την επικάλυψη είναι προστατευμένη [11]

#### **2.4. Το πλάσμα του αντιδραστήρα**

Όπως αναφέρθηκε και στις παραγράφους 2.2. και 2.3. στην πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα περιλαμβάνεται και το πλάσμα. Πρόκειται για πλάσμα υδρογόνου, του οποίου η διάταξη βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του αντιδραστήρα και ο κινητήρας στο πίσω. Η διάταξη του πλάσματος μπορεί να βιδώνει και να

ξεβιδώνει, ούτως ώστε να μετακινείται ένα μικρό δισκίο εντός του αντιδραστήρα. Πριν το κυρίως πείραμα απόθεσης, το μπροστινό μέρος του αντιδραστήρα βιδώνεται μέχρι του σημείου που το δισκίο φτάνει να καλύπτει όλη την επιφάνεια του φορέα και κατ' επέκταση και τα υποστρώματα που βρίσκονται πάνω σε αυτόν. Τότε τίθεται σε λειτουργία και ακτινοβολεί ενέργεια στα υποστρώματα (εικόνα 2.25).



**Εικόνα 2.25: Το δισκίο μεταξύ του φορέα και του καταιωνιστήρα καλύπτει τα υποστρώματα πάνω στο φορέα, διακρίνονται δύο στα δεξιά της εικόνας, και το πλάσμα έχει τεθεί σε λειτουργία ακτινοβολώντας ενέργεια**

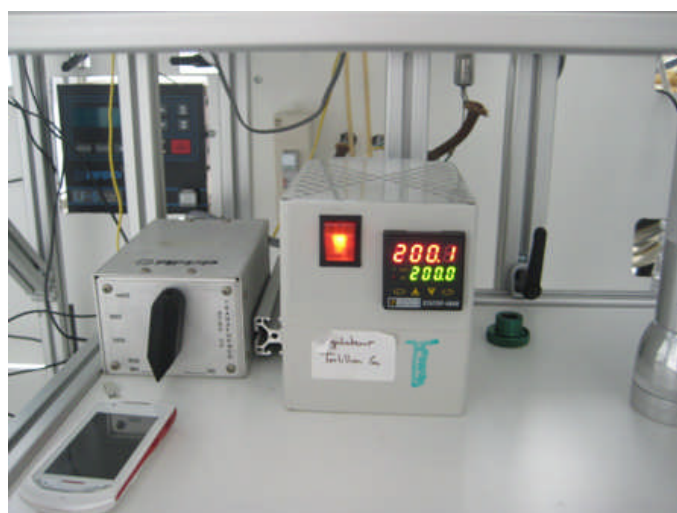
Κατά το άνοιγμα του αντιδραστήρα για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων πάνω στο φορέα, αυτά βρίσκονται εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα και προσροφούν οργανικά μόρια «κλείνοντας» έτσι κάποιες θέσεις της ελεύθερης επιφάνειας των υποστρωμάτων. Το γεγονός αυτό είναι ανεπιθύμητο για τη διεξαγωγή του πειράματος απόθεσης γιατί οι θέσεις όπου έχουν προσροφηθεί οργανικά μόρια αποτελούν εν δυνάμει σημεία απόθεσης. Χρησιμοποιώντας την ισχυρή ακτινοβολία του πλάσματος, επιχειρείται η εκρόφηση των οργανικών μορίων από την επιφάνεια των υποστρωμάτων και η αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας αυτών, με αποτέλεσμα την εξασφάλιση καλύτερων συνθηκών για το πείραμα. Το πλάσμα τίθεται σε λειτουργία αφού γυρίσει ο διακόπτης του κινητήρα στο on, από ένα πάνελ (φωτογραφία 2.26). Οι παράμετροι που καθορίζουν τη λειτουργία του πλάσματος παρουσιάζονται στην παράγραφο 2.5 μαζί με τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 2.26: Στο πάνελ του πλάσματος το κόκκινο κουμπί ξεκινάει τη λειτουργία του. Η ένδειξη των 80W αναφέρεται στην ενέργεια που έχει τεθεί, ενώ η ένδειξη των 24W στην ενέργεια που ακτινοβολεί.

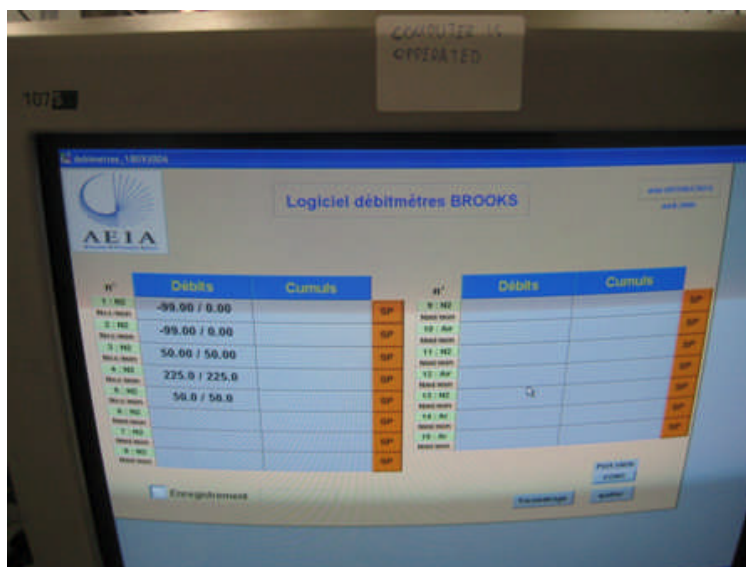
## 2.5. Πειραματικές συνθήκες

Στο Master Reactor πραγματοποιήθηκαν 14 πειράματα, όχι όλα με τα επιθυμητά αποτελέσματα. Εδώ παρουσιάζονται οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Το κύριο στοιχείο που διαφοροποιείται από πείραμα σε πείραμα είναι η θερμοκρασία του φορέα υποστρωμάτων (susceptor-εικόνα 2.27) και κατ' επέκταση η θερμοκρασία των υποστρωμάτων που βρίσκονται πάνω σε αυτόν, επηρεάζοντας σημαντικά την απόθεση χαλκού, καθώς καθορίζει δύο περιοχές, αυτή στην οποία ελέγχον στάδιο είναι η αντίδραση και αυτή στην οποία διαδικασία ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς. Βάση των διαφορετικών θερμοκρασιών και των αποθέσεων που γίνονται σε κάθε μία από αυτές κατασκευάζεται το διάγραμμα Arrhenius.



Εικόνα 2.27: Ρύθμιση της θερμοκρασίας του φορέα στους 200°C κατά τη διεξαγωγή του 5<sup>ου</sup> πειράματος

Κατά τ' άλλα σημαντικές παραμέτρους αποτελούν και οι παροχές των αερίων (φέρωντος, διαλυτώσεως, αντιδρώντος), η πίεση στην οποία διεξάγεται το πείραμα αλλά και οι θερμοκρασίες των υπολοίπων γραμμών του αντιδραστήρα.



Εικόνα 2.28: Οι παροχές των αερίων (φέρωντος, αντιδρώντος, διαλυτώσεως, όπως εμφανίζονται κατά σειρά στην οθόνη) που τίθενται μέσω Η/Υ στους ρυθμιστές παροχής



Εικόνα 2.29: Η πίεση εντός του αντιδραστήρα (10 torr) και η θέση της κεντρικής βαλβίδας (30,8% ανοιχτή), ώστε να επιτυγχάνεται αυτή η πίεση με τις δεδομένες ροές

Για τα 14 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές συνθήκες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, σε αυτές πριν την έναρξη του πειράματος απόθεσης που περιλαμβάνει τη λειτουργία του πλάσματος υδρογόνου και σε αυτές που επικρατούν κατά τη διάρκεια του πειράματος απόθεσης.



Πίνακας 2.1: Συνθήκες κατά τη λειτουργία του πλάσματος υδρογόνου

Πλάσμα	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Πείραμα 3	Πείραμα 4	Πείραμα 5	Πείραμα 6	Πείραμα 7
Δευτερογενής πίεση (mbar)	$8.8 \times 10^{-5}$ - $9.8 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-5}$ - $8.3 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-5}$
$Q_{Ar/H_2}$	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm
Πρωτογενής πίεση (mbar)	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$
Πίεση αντιδραστήρα	1.7 torr	2.1 torr	2 torr	1.8 torr	1.6 torr	2.2 torr	1.4 torr
Διάρκεια λειτουργίας	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά
Ισχύς λειτουργίας	80W	80W	80W	81W	81W	80W	80W
Ανακλώμενη Ισχύς	31W	27W	32W	24-28W	29-31W	30W	31W
Συχνότητα	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz
$T_{susceptor}$	$240 \pm 1^\circ C$	$300 \pm 1.5^\circ C$	$320 \pm 1^\circ C$	$200 \pm 0.5^\circ C$	$350 \pm 2.5^\circ C$	$260 \pm 1.5^\circ C$	$220 \pm 0.5^\circ C$

Πίνακας 2.1: Συνθήκες κατά τη λειτουργία του πλάσματος υδρογόνου(συνέχεια)

Πλάσμα	Πείραμα 8	Πείραμα 9	Πείραμα 10	Πείραμα 11	Πείραμα 12	Πείραμα 13	Πείραμα 14
Δευτερογενής πίεση (mbar)	$3.7 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-5}$	$7.7 \times 10^{-5}$	$7.4 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-5}$
$Q_{Ar/H_2}$	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm
Πρωτογενής πίεση (mbar)	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$	$8.6 \times 10^{-1}$
Πίεση αντιδραστήρα	1.5 torr	1.2 torr	1.7 torr	1.6-1.7 torr	1.5 torr	1.7 torr	1.8 torr
Διάρκεια λειτουργίας	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά	30 λεπτά
Ισχύς λειτουργίας	80W	80W	80W	80W	81W	80W	80W
Ανακλώμενη Ισχύς	31W	29-32W	30W	27-32W	28W	27-31W	30W
Συχνότητα	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz	120kHz
$T_{susceptor}$	$280 \pm 1^\circ C$	$280 \pm 3^\circ C$	$233 \pm 0.5^\circ C$	$280 \pm 1^\circ C$	$227 \pm 0.4^\circ C$	$227 \pm 0.5^\circ C$	$280 \pm 1.5^\circ C$

Πίνακας 2.2: Συνθήκες κατά τη διάρκεια του πειράματος απόθεσης χαλκού

Απόθεση χαλκού	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Πείραμα 3	Πείραμα 4	Πείραμα 5	Πείραμα 6	Πείραμα 7
$Q_{Ar/H_2}$	225sccm	225sccm	225sccm	225sccm	225sccm	225sccm	225sccm
$Q_{N_2, dil}$	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm
$Q_{N_2, pre}$	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm
$T_{susceptor}$	240.5 °C	300 °C	320 °C	200 °C	350 °C	260 °C	220 °C
$T_{sublimator}$	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C
$T_{lines}$	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	<103°C	<105°C
$T_{walls}$	95°C	95°C	95°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C
$P_{reactor}$	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr
Διάρκεια απόθεσης	4ώρες+18 λεπτά	4ώρες+10 λεπτά	4ώρες+15 λεπτά	5ώρες+26 λεπτά	4ώρες+5 λεπτά	4ώρες+12 λεπτά	4ώρες+24 λεπτά
Αρχική μάζα( $m_0$ )	409.4mg	393.9mg	457mg	452.2mg	447.1mg	452.2mg	480mg
Τελική μάζα( $m_f$ )	230mg	83.8mg	104.2mg	163.6mg	230.9mg	130.4mg	71.8mg
$\Delta m$ ( $m_0 - m_f$ )	179.4mg	310.1mg	352.8mg	288.6mg	216.2mg	321.8mg	408.2mg

Πίνακας 2.2: Συνθήκες κατά τη διάρκεια του πειράματος απόθεσης χαλκού(συνέχεια)

Απόθεση χαλκού	Πείραμα 8	Πείραμα 9	Πείραμα 10	Πείραμα 11	Πείραμα 12	Πείραμα 13	Πείραμα 14
$Q_{Ar/H_2}$	225 sccm	225 sccm	225sccm	225 sccm	225 sccm	225 sccm	225 sccm
$Q_{N_2, dil}$	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm
$Q_{N_2, pre}$	50sccm	50 sccm	50sccm	50sccm	50 sccm	50sccm	50sccm
$T_{susceptor}$	280 °C	280 °C	233 °C	280 °C	227 °C	227 °C	280 °C
$T_{sublimator}$	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C
$T_{lines}$	<105°C	<105°C	<105°C	<105°C	<105°C	<105°C	<105°C
$T_{walls}$	95.5°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C	95.5°C
$P_{reactor}$	10 torr	10torr	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr	10 torr
Διάρκεια απόθεσης	4ώρες+15 λεπτά	4ώρες+15 λεπτά	4ώρες+25 λεπτά	4ώρες+15 λεπτά	4ώρες+26 λεπτά	4ώρες+25 λεπτά	4ώρες+12 λεπτά
Αρχική μάζα( $m_0$ )	448.6mg	472.2mg	393mg	435.3mg	467.3mg	444.6mg	461.3mg
Τελική μάζα( $m_f$ )	199.8mg	274.1mg	152.2mg	4.8mg	365.6mg	5.8mg	105.8mg
$\Delta m$ ( $m_0 - m_f$ )	248.8mg	198.1mg	240.8mg	430.5mg	430.5mg	438.8mg	355.5mg

Οι παραπάνω πίνακες δίνουν μια εικόνα των συνθηκών, κάτω από τις οποίες έλαβαν χώρα τα πειράματα της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό, από την πρόδρομη ένωση Cu(AMD). Η θερμοκρασία του φορέα σε κάποια πειράματα είναι η ίδια γιατί δεν επετεύχθησαν τα επιθυμητά αποτελέσματα με αποτέλεσμα να επαναληφθεί το πείραμα (Παρ.2.6.). Η διάρκεια της χημικής απόθεσης είναι 4 ώρες για κάθε πείραμα. Τα λεπτά που προστίθενται σε αυτό το χρόνο ποικίλλουν για κάθε πείραμα και αναφέρονται στο χρόνο επώασης, μέχρι δηλαδή να εμφανιστούν στα υποστρώματα τα πρώτα δείγματα απόθεσης χαλκού. Στο πείραμα 4 όπως φαίνεται η χρονική διάρκεια είναι μία ώρα περισσότερο, γιατί αντιμετωπίστηκαν κάποια προβλήματα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του (Παρ. 2.6.). Οι παροχές των αερίων είναι σταθερές για όλα τα πειράματα όπως άλλωστε και η πίεση στον αντιδραστήρα. Σταθερές επίσης είναι και οι θερμοκρασίες σε όλες τις γραμμές του αντιδραστήρα (εκτός του φορέα) και η αύξησή τους από το πείραμα 6 και έπειτα αποσκοπεί στην καλύτερη προσέγγιση της θερμοκρασίας των 100°C που είναι η επιθυμητή θερμοκρασία για τις γραμμές. Εξ' άλλου υπήρξε αρκετά δύσκολη η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας κάτι που φαίνεται και από τους πίνακες με τις συνθήκες λειτουργίας του πλάσματος υδρογόνου, όπου παρατηρούμε ότι υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία του φορέα. Η αρχική και η τελική μάζα αναφέρονται στις αντίστοιχες μάζες της προδρόμου ενώσεως του αμιδικού χαλκού πριν και μετά το πείραμα. Έγινε προσπάθεια η αρχική μάζα της πρόδρομης ένωσης που φορτιζόταν στο πλέγμα του εξαχνωτήρα να είναι ίδια για όλα τα πειράματα, για να εξασφαλιστούν κατά το δυνατό ίδιες συνθήκες, και αυτό επετεύχθη σε αρκετά μεγάλο βαθμό, όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από τους πίνακες. Επίσης να σημειωθεί ότι γίνεται η υπόθεση πως η παροχή του του αμιδικού χαλκού στον αντιδραστήρα είναι η ίδια για όλα τα πειράματα, απ' τη στιγμή που οι παροχές των αερίων και η θερμοκρασία του εξαχνωτήρα παραμένουν αμετάβλητες από πείραμα σε πείραμα. Στην πράξη όμως, όπως φαίνεται και από την τελική μάζα του Cu(AMD), δε συμβαίνει κάτι τέτοιο γεγονός που αποδίδεται και σε προβλήματα που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (Παρ.2.6.). Τέλος, το δευτερογενές κενό ικανοποιεί σε όλα τα πειράματα τη συνθήκη των  $10^{-5}$  mbar που χρειάζεται το πείραμα της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό και αυτό δίνει μια σχετική αξιοπιστία στα αποτελέσματα των πειραμάτων.

## **2.6. Προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν πριν και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων**

Σ' αυτή την παράγραφο αναπτύσσεται μια σειρά προβλημάτων που εμφανίστηκαν στην πειραματική διαδικασία ή πριν από αυτή.

1. Το σημαντικότερο πρόβλημα που υπήρξε αφορά το χρονικό διάστημα που χρειάζονται οι αντλίες για να κατεβάσουν το κενό στα επίπεδα των  $10^{-5}$  mbar. Ειδικά κατά το διάστημα που προηγήθηκε της έναρξης της σειράς των πειραμάτων απόθεσης, ο χρόνος αναμονής για την επίτευξη του απαραίτητου, για την απόθεση χαλκού, κενού ανήλθε στις 37 ημέρες. Μεταξύ των πειραμάτων ο χρόνος για την επίτευξη επιθυμητών επιπέδων κενού ήταν 2 ημέρες με αρκετή προσπάθεια για τη μείωσή του σε αυτά τα χρονικά επίπεδα.
2. Μετά τη διεξαγωγή του δοκιμαστικού πειράματος, που δεν παρατίθεται στα δεδομένα, ο αντιδραστήρας ανοίχτηκε αμέσως, χωρίς να υπάρξει αναμονή για το πέσιμο της θερμοκρασίας του, και αυτό δημιούργησε πρόβλημα στη λειτουργία των αντλιών και στο κατέβασμα του κενού μετά από αυτό το πείραμα, γιατί η αυξημένη θερμοκρασία ευνοεί την προσρόφηση ουσιών από τον αντιδραστήρα κατά το άνοιγμά του και την επαφή του με την ατμόσφαιρα. Έτσι υπήρξε δυσκολία στην απομάκρυνση των προσροφημένων ουσιών και παρατηρήθηκε αργοπορία στο κατέβασμα του κενού στα επιθυμητά επίπεδα. Γι' αυτό μετά την απροσεξία στο δοκιμαστικό πείραμα, ο αντιδραστήρας ανοιγόταν την επόμενη από το πείραμα ημέρα ή αν υπήρχε χρόνος στο τέλος της ίδιας ημέρας, για να διασφαλιστεί ότι θα έχει προλάβει να ψυχθεί και να αποφεύγεται η προσρόφηση ουσιών κατά την επαφή με την ατμόσφαιρα. Επίσης κατά το άνοιγμά του μετά το πείραμα, εκτός από την παραλαβή των επικαλυμμένων υποστρωμάτων, γινόταν και η τοποθέτηση των νέων πάνω στο φορέα, ώστε να αποφεύγεται το συχνό άνοιγμα του αντιδραστήρα που θα μπορούσε να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες προσροφήσεις.
3. Ένα άλλο πρόβλημα που παρατηρήθηκε αρχικά και ήταν αποτέλεσμα απροσεξίας, ήταν η απώλεια κάποιων δειγμάτων από το φορέα εντός του αντιδραστήρα. Αυτό συνέβη, γιατί κατά το κλείσιμο της αντλίας δευτερογενούς κενού πριν τη διεξαγωγή του πειράματος, ανοίχτηκε απότομα η βάνα σύνδεσης του αντιδραστήρα με τις αντλίες, με αποτέλεσμα η απότομη αύξηση της πίεσης να παρασύρει δύο υποστρώματα από το

φορέα. Το ίδιο πρόβλημα παρατηρήθηκε και στο τελευταίο πείραμα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό, γιατί είχε αφαιρεθεί ο καταιωμιστήρας και η απότομη παροχή των αερίων του πειράματος οδήγησε 2 φορές στην απώλεια 5 υποστρωμάτων.

4. Πρόβλημα κατά τη διάρκεια του πειράματος δημιουργήθηκε και από το ρυθμιστή θερμοκρασίας που συνδέεται με το φορέα και κατ' επέκταση με τη θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται η απόθεση. Όπως φαίνεται και από τους παραπάνω πίνακες σε αρκετές περιπτώσεις υπάρχει σημαντική μεταβολή της θερμοκρασίας, που ανέρχεται και ως τους 3°C (πείραμα 9). Κάποια πειράματα που εκτελέστηκαν σε κοντινές θερμοκρασίες (227°C και 233°C) επηρεάζονται περισσότερο από αυτή τη μεταβολή κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε μη αναμενόμενα αποτελέσματα ή και σε παρερμηνεία τους.
5. Η πρόδρομη ένωση του αμιδικού χαλκού εξαχνώνεται σε θερμοκρασία 95°C ή και μεγαλύτερη. Αν και υπήρξε προσπάθεια διατήρησης της θερμοκρασίας άνω των 95°C σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα, είναι πιθανό αυτό να μην κατέστη κατορθωτό σε όλες τις περιπτώσεις και να υπήρξε απώλεια της ένωσης μέσω συμπύκνωσής της. Γι' αυτό και για μεγαλύτερη ασφάλεια, όσον αφορά τη διατήρηση της πρόδρομης ένωσης σε αέρια μορφή κατά την είσοδό της στον αντιδραστήρα, ετέθησαν στους ρυθμιστές θερμοκρασίας των διαφόρων γραμμών, θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες των 105°C, ανάλογα με τις διαπιστώσεις του πειραματιστή, ώστε στην είσοδο του αντιδραστήρα να υπάρχει μια μέση θερμοκρασία 99°C που εξασφαλίζει τη διατήρηση του αμιδικού χαλκού στην αέρια φάση. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, εκτός από τις ενδείξεις των ρυθμιστών θερμοκρασίας, χρησιμοποιούνταν και θερμόμετρο για επιβεβαίωση ότι οι θερμοκρασίες στα διάφορα σημεία του αντιδραστήρα κυμαίνονται στα επιθυμητά επίπεδα. Το πρόβλημα που περιγράφηκε οδήγησε κατά πάσα πιθανότητα σε συμπύκνωση του Cu(AMD) στο πείραμα 8 και γι' αυτό το μέγεθος του υμενίου του χαλκού πάνω στα υποστρώματα ήταν μικρότερο από το επιθυμητό (Κεφ.4). Για αυτό το πρόβλημα έγινε η υπόθεση ότι η πρόδρομη ένωση συμπυκνώθηκε λίγο πριν την είσοδο του αντιδραστήρα. Έτσι το επόμενο πείραμα (9) πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες για την παραλαβή επιθυμητών αποτελεσμάτων, και εφαρμόστηκε υψηλότερη θερμοκρασία στην είσοδο του αντιδραστήρα, ώστε να εξασφαλιστεί ότι δε θα υπάρξει το ίδιο πρόβλημα. Η υψηλότερη όμως θερμοκρασία στην είσοδο του αντιδραστήρα οδήγησε σε εξάχνωση και τη συμπυκνωμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης απ' το

προηγούμενο πείραμα, με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του μεγέθους της απόθεσης πάνω στα υποστρώματα. Τελικά αφού εφαρμόστηκε κενό για τον καθαρισμό του αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες για την απομάκρυνση των όποιων υπολειμμάτων συμπυκνωμένης πρόδρομης ένωσης, το πείραμα στους 280°C πραγματοποιήθηκε με επιτυχία (11<sup>ο</sup> πείραμα).

6. Στα πειράματα 12 και 13, όταν έγινε η παραλαβή των υποστρωμάτων μετά το πέρας της απόθεσης, παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε καθόλου υμένιο χαλκού και ως εκ τούτου δεν έγινε ζύγιση σχετική με τη μέτρηση του φιλμ. Για τη μη παραλαβή υμενίων χαλκού κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων, δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί το πρόβλημα που οδήγησε στην παραλαβή μη επικαλυμμένων υποστρωμάτων.
7. Στο πείραμα 4, 1 ώρα μετά την έναρξή του, παρατηρήθηκε ότι οι ρυθμιστές παροχής των αερίων δε λειτουργούσαν, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ροή αερίων στον αντιδραστήρα. Σχεδόν ταυτόχρονα συνέβη και διακοπή ρεύματος. Γι' αυτό το πείραμα σταμάτησε, μέχρι να αποκατασταθούν αυτές οι βλάβες και ξεκίνησε εκ νέου με χρόνο απόθεσης 4 ώρες. Στο συνολικό χρόνο απόθεσης όμως, υπολογίζεται και η αρχική 1 ώρα, οδηγώντας σε πείραμα συνολικής διάρκειας 5 ωρών και 26 λεπτών.
8. Κάποιες λίγες φορές παρουσιάστηκε πρόβλημα κατά τη λειτουργία του πλάσματος υδρογόνου. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι μικρό χρονικό διάστημα μετά την έναρξή του, σταματούσε η λειτουργία του και γι' αυτό ο πειραματιστής έπρεπε να ελέγχει συνεχώς προς αυτή την κατεύθυνση για την άμεση επανεκκίνησή του σε περίπτωση προβλήματος. Ορισμένες φορές η διακοπή της λειτουργίας του συνέβη πάνω από μία φορές στη διάρκεια των 30 λεπτών λειτουργίας του.
9. Το 14<sup>ο</sup> πείραμα έγινε χωρίς καταιωνιστήρα στην περιοχή που ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση. Ήταν προγραμματισμένο και ένα 15<sup>ο</sup> πείραμα επίσης χωρίς καταιωνιστήρα στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση, το οποίο δεν κατέστη δυνατό να πραγματοποιηθεί. Στη διαδικασία που ακολουθήθηκε πριν την εκκίνηση του πειράματος, και πιο συγκεκριμένα κατά το άνοιγμα της βαλβίδας που βρίσκεται ακριβώς πριν τον αντιδραστήρα(εικόνα 2.7), αυτή έσπασε. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η πίεση του αντιδραστήρα να αυξάνει με την παροχή του μείγματος Ar/H<sub>2</sub> και όχι να μένει σταθερή στα 10 torr, που ήταν και η επιθυμητή πίεση για τη διεξαγωγή του πειράματος. Για να εντοπιστεί το πρόβλημα, χρειάστηκε να λυθεί το τμήμα μεταξύ του αντιδραστήρα και των αντλιών βήμα-βήμα.

Τελικώς η βλάβη διορθώθηκε με την τοποθέτηση καινούριας βαλβίδας στη θέση της σπασμένης, αλλά δεν υπήρχε ο απαραίτητος χρόνος για την πραγματοποίηση του πειράματος.

## **2.7. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscope)**

Στα πλαίσια μιας άλλης προσέγγισης του ρυθμού απόθεσης του χαλκού, μέσω του πάχους του υμενίου που αποτίθεται στα υποστρώματα, έγινε χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Για τις φωτογραφίες των επικαλυμμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το SEM που βρίσκεται στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού [12].

Στο SEM εξετάστηκαν τομές μόνο των επικαλυμμένων δειγμάτων των οποίων το υπόστρωμα ήταν κατασκευασμένο από πυρίτιο. Αυτό συνέβη γιατί το κόψιμο των υποστρωμάτων από ανοξείδωτο χάλυβα είναι μια χρονοβόρα διαδικασία και δεν υπήρχε χρόνος για την πραγματοποίησή της. Αντίθετα οι τομές των δειγμάτων από πυρίτιο έγιναν με την προσεκτική χρήση ξυραφιού.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματική διαδικασία της χημικής απόθεσης αλουμινίου

### 3.1. Γενικά

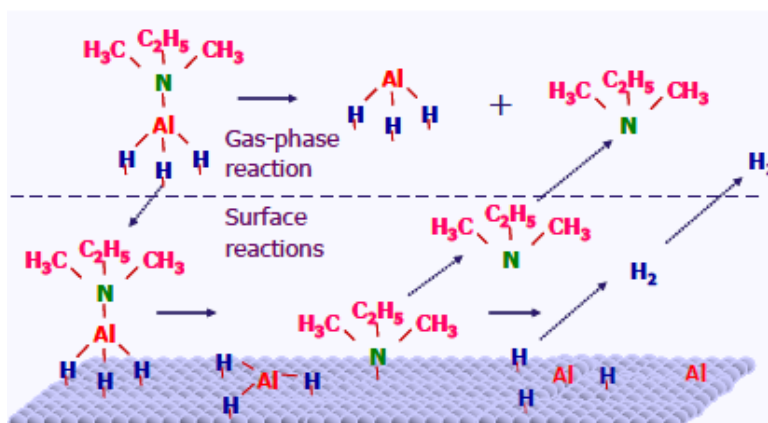
Τα πειράματα της χημικής απόθεσης αλουμινίου δεν αποτελούν προϊόν εργασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αναφέρθηκε και στον πρόλογο. Τα πειραματικά δεδομένα όμως χρειάζονται για τη σύγκριση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το υπολογιστικό μοντέλο, γι' αυτό και στο παρόν κεφάλαιο επιχειρείται μια συνοπτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε κατά τη χημική απόθεση αλουμινίου από ατμό.

### 3.2. Πρόδρομες ενώσεις

Στη χημική απόθεση αλουμινίου από ατμό χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων η ομάδα προδρόμων ενώσεων αμιδικού αλουμινίου. Η ομάδα αυτή προδρόμων οδηγεί στη δημιουργία υμενίων αλουμινίου υψηλής καθαρότητας χωρίς επιμολύνσεις οργανικών ενώσεων [13]. Στα συγκεκριμένα πειράματα ως πρόδρομη ένωση από την ομάδα αυτή των προδρόμων χρησιμοποιήθηκε η ένωση dimethylethylamine alane (DMEAA).

Η χημεία απόθεσης της πρόδρομης αυτής ένωσης φαίνεται να είναι ως εξής: Η DMEAA διασπάται στην αέρια φάση σε θερμοκρασίες ακόμα και μικρότερες των 100°C δίνοντας ως προϊόντα της διάσπασής της την dimethylethylamine (DMEA) και την alane ( $\text{AlH}_3$ ) στην αέρια φάση. Σχεδόν παράλληλα όμως (περίπου ίσες οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο αντιδράσεων διάσπασης), η πρόδρομη ένωση διασπάται και επιφανειακά και σ' αυτή την περίπτωση τα προϊόντα διάσπασής της είναι η διμεθυλεθυλαμίνη και το υδρογόνο στην αέρια φάση καθώς και καθαρό στερεό αλουμίνιο (σχήμα 3.1)[6]. Το γεγονός ότι η διάσπαση της προδρόμου αυτής ενώσεως μπορεί να συμβεί σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην απόθεση υμενίων με ικανοποιητική ομοιομορφία [13].





Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διάσπασης της DMEAA σε επιφάνεια αλουμινίου, όπως προτάθηκε από τους Simmonds et al[6]

Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης πρόδρομης ένωσης συγκριτικά με την ομάδα των προδρόμων ενώσεων αμιδικού αλουμινίου είναι ότι παρουσιάζει υψηλή τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου, έχει μακρά διάρκεια ζωής και βρίσκεται στην υγρή φάση [13].

### 3.3. Πειραματική διαδικασία

Λόγω του ότι τα πειράματα της χημικής απόθεσης αλουμινίου δεν έχουν πραγματοποιηθεί για την παρούσα διπλωματική εργασία, σε αυτή την παράγραφο παρατίθενται όσα πειραματικά δεδομένα υπάρχουν στη βιβλιογραφία [10].

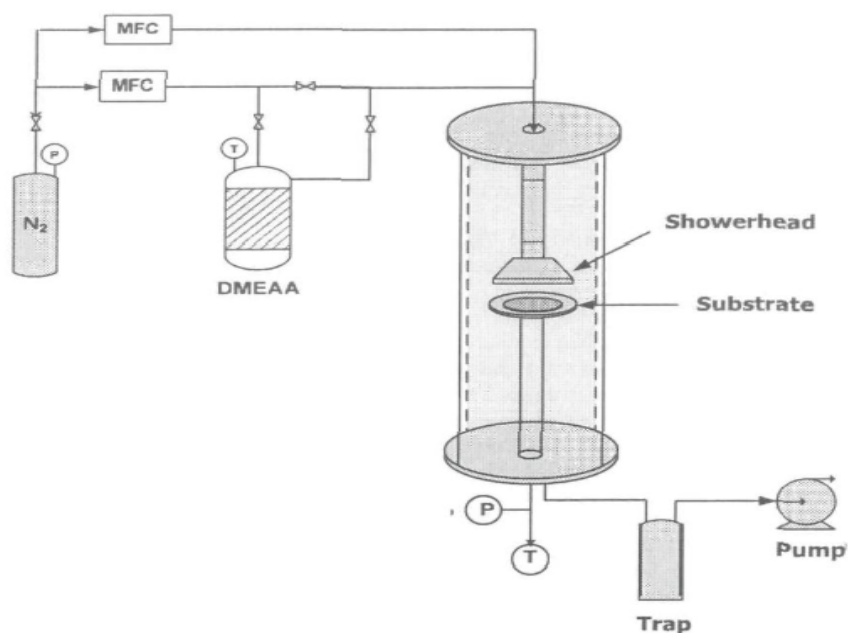
#### 3.3.1. Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα της χημικής απόθεσης αλουμινίου έχουν πραγματοποιηθεί στον ίδιο αντιδραστήρα με τα πειράματα της χημικής απόθεσης χαλκού, που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.2. Είναι ο αντιδραστήρας (Master reactor) του εργαστηρίου CIRIMAT του INP de Toulouse. Η διαφορά είναι ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση δε χρησιμοποιείται εξαχνωτήρας, αφού η ένωση DMEAA διατίθεται σε υγρή μορφή, όπως ακριβώς παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Η συσκευασία της πρόδρομης ένωσης DMEAA

Η φιάλη που περιέχει την πρόδρομη ένωση του αλουμινίου, διαθέτει σύστημα σύνδεσης στον αντιδραστήρα (εικόνα 3.1). Στο πάνω μέρος της διακρίνονται δύο υποδοχές, μέσω των οποίων γίνεται η σύνδεση της φιάλης στον αντιδραστήρα, ενώ στα πλαϊνά τμήματά της διαθέτει δύο βάνες οι οποίες λειτουργούν κατά τρόπο παρόμοιο με αυτές του εξαχνωτήρα στην περίπτωση της χημικής απόθεσης του χαλκού (Παρ.2.2.). Η φιάλη της πρόδρομης ένωσης, συνδέεται στον αντιδραστήρα με τον τρόπο που περιγράφεται στο σχήμα 3.2 [10].



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης τα χημικής απόθεσης αλουμινίου [10]

Η απόθεση του αλουμινίου γίνεται πάνω σε υποστρώματα πυριτίου διαστάσεων 5 x 10 mm τα οποία πρώτα έχουν καθαριστεί με διάλυμα HF όπως περιγράφηκε και στην παράγραφο 2.3. Τα υποστρώματα τοποθετούνται οριζόντια σε διαφορετικές θέσεις πάνω στο φορέα, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και θερμαίνονται με ρυθμιστή θερμοκρασίας, μέσω του φορέα. Η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της απόθεσης ανέρχεται στα 10 torr [10].

Η πρόδρομη ένωση έχει καθαρότητα 99% και όπως αναφέρθηκε περιέχεται σε φιάλη από ανοξείδωτο χάλυβα. Η φιάλη διατηρείται στους 9°C, που αντιστοιχούν σε πίεση κορεσμένων ατμών 0,7 torr. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία διατηρείται σε αυτά τα επίπεδα καθ' όλη της πειραματικής διαδικασίας, για να εξασφαίζεται ότι αποφεύγεται η αποδόμηση της προδρόμου ενώσεως. Ο ρυθμός ροής του N<sub>2</sub> στη γραμμή διαλυτώσεως ήταν 305sccm, ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός στη γραμμή φέροντος αερίου 25sccm. Υποθέτοντας κορεσμό της αέριας φάσης, αυτές οι συνθήκες οδηγούν σε ρυθμό ροής της προδρόμου ενώσεως ίσο με 2sccm [10].

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν οχτώ πειράματα, τέσσερα με καταιωμιστήρα και τέσσερα χωρίς. Στους επόμενους δύο πίνακες παρατίθενται οι λειτουργικές παράμετροι των πειραμάτων καθώς και ο μέσος ρυθμός απόθεσης για κάθε πείραμα [10].

**Πίνακας 3.1: Οι λειτουργικές παράμετροι της απόθεσης αλουμινίου για πειράματα με τον καταιωμιστήρα [10]**

Πειράματα	T <sub>susceptor</sub> (°C)	T <sub>walls</sub> (°C)	T <sub>inlet</sub> (°C)	Απόσταση μεταξύ φορέα και καταιωμιστήρα	Διάρκεια απόθεσης (min)	Μέσος ρυθμός απόθεσης (A/min)
Πείραμα 1	160	25	65	15	120	161.6
Πείραμα 2	200	25	65	15	120	237.8
Πείραμα 3	220	25	65	15	120	227.2
Πείραμα 4	260	25	65	15	120	79.0

**Πίνακας 3.2: Οι λειτουργικές παράμετροι της απόθεσης αλουμινίου για πειράματα χωρίς τον καταιωμιστήρα [10]**

Πειράματα	T <sub>susceptor</sub> (°C)	T <sub>walls</sub> (°C)	T <sub>inlet</sub> (°C)	Απόσταση μεταξύ φορέα και καταιωμιστήρα	Διάρκεια απόθεσης (min)	Μέσος ρυθμός απόθεσης (A/min)
Πείραμα 5	220	25	67	15	120	544.6
Πείραμα 6	240	75	75	20	30	335.3
Πείραμα 7	260	25	25	15	120	453.5
Πείραμα 8	260	50	75	21	50	418.5

Ο ρυθμός απόθεσης που αναφέρεται στους πίνακες μετρήθηκε σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας των υποστρωμάτων, μέσω των ζυγίσεων αυτών πριν και μετά το πείραμα και τη διαφορά βάρους που παρουσιάζουν [10].

## ΜΕΡΟΣ Β΄: Υπολογιστικό μέρος

### Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Οι εξισώσεις της ΧΑΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο επιχειρείται μια ανάλυση του μαθηματικού μοντέλου που χρησιμοποιείται για την υπολογιστική ανάλυση της χημικής απόθεσης από ατμό καθώς και των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των φαινομένων που συναντώνται στη διεργασία.

#### 4.1. Γενική εξίσωση μεταφοράς

Εν πρώτοις γίνεται αναφορά στη γενική εξίσωση διατήρησης των στοιχείων, που ισχύει για μεταφορά ορμής, ενέργειας, μάζας και οποιουδήποτε μεγέθους  $\phi$ . Η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφεί ως [21]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\phi) = \nabla \cdot \Gamma_{\phi} \nabla \phi + S_{\phi} \quad (4.1)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα,  $\phi$  το εκάστοτε μεταφερόμενο μέγεθος,  $\mathbf{u}$  η ταχύτητα,  $\Gamma_{\phi}$  ο συντελεστής διάχυσης και  $S_{\phi}$  ο όρος πηγής. Οι όροι που περιλαμβάνει η εξίσωση 4.1 κατά σειρά εμφάνισης είναι ο μεταβατικός όρος, ο όρος συναγωγής, ο όρος διάχυσης και τέλος ο όρος πηγής ο οποίος περιλαμβάνει και επιπλέον συνεισφορές που δεν μπορούμε να τις κατατάξουμε στους προηγούμενους όρους

#### 4.2. Εξισώσεις ορμής και συνέχειας

Οι εξισώσεις ορμής και συνέχειας είναι τα βασικά εργαλεία για τον υπολογισμό της κατανομής της πίεσης και της ταχύτητας αντίστοιχα, στο πεδίο ροής.

**1)** Η εξίσωση συνέχειας

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) \quad (4.2)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα και  $\mathbf{v}$  η ταχύτητα του ρευστού.

2) η εξίσωση διατήρησης της ορμής

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\mathbf{v}) = \nabla \cdot [\mu(\nabla(\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I})] - \nabla P + \rho\mathbf{g} \quad (4.3)$$

όπου  $\mu$  το μοριακό ιξώδες,  $P$  η πίεση και  $\mathbf{g}$  η επιτάχυνση της βαρύτητας. Η πρώτη εξίσωση ισχύει τόσο για ασυμπίεστες όσο και για συμπιεστές ροές ενώ η δεύτερη ισχύει μόνο για νευτωνικά ρευστά. Οι εξισώσεις αυτές επιλύονται αριθμητικά. Σπανιότατα επιλύονται και αναλυτικά, αν το επιτρέπουν οι απλοποιήσεις, που μπορεί να γίνουν λόγω του πεδίου ροής και της γεωμετρίας του αντιδραστήρα [4,16].

### 4.3. Εξίσωση ενέργειας

Όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία στο πεδίο ροής, υπάρχει απαίτηση για την επίλυση της εξίσωσης ενέργειας ή μεταφοράς θερμότητας [21]. Η εξίσωση γράφεται:

$$\frac{\partial(c_p\rho T)}{\partial t} + c_p\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}T) = \nabla \cdot (\lambda\nabla T) - \sum_{i=1}^{N_g} \mathbf{j}_i \cdot \nabla \frac{H_i}{M_i} - \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{k=1}^K H_i \gamma_{ik} r_k^g$$

(4.4)

όπου  $c_p$  είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος,  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα,  $\mathbf{j}_i$  ο ρυθμός διάχυσης του χημικού συστατικού  $i$ ,  $H_i$  η ενθαλπία σχηματισμού του χημικού συστατικού  $i$ ,  $M_i$  το μοριακό βάρος του χημικού συστατικού  $i$ ,  $\gamma_{ik}$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού συστατικού  $i$  στην αντίδραση  $k$ ,  $N_g$  το πλήθος των χημικών συστατικών στην αέρια φάση,  $K$  το πλήθος των ομογενών (ογκομετρικών) αντιδράσεων και  $r_k^g$  ο μοριακός ρυθμός της ογκομετρικής αντίδρασης  $k$ .

Οι τρεις παραπάνω εξισώσεις επιλύονται μαζί με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (4.5) και έτσι υπολογίζεται και η κατανομή της θερμοκρασίας στο πεδίο ροής.

$$p_i = c_i RT \quad p_i = c_i RT \quad (4.5)$$

όπου  $p_i$  η πίεση του κάθε συστατικού,  $c_i$  η συγκέντρωση του κάθε συστατικού και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Έτσι σε ένα πρόβλημα ΧΑΑ είναι εφικτό να γίνεται έλεγχος και αποφυγή φαινομένων όπως η αντίδραση και η απόθεση υλικού στα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα, η συμπύκνωση της προδρομού ενώσεως πριν αντιδράσει με αποτέλεσμα την απόθεση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, οι μεγάλες θερμοκρασιακές βαθμίδες που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία δινών,

ανωστικών φαινομένων τα οποία οδηγούν στον επηρεασμό του ρυθμού απόθεσης ,του πάχους του αποτιθέμενου υμενίου και της ομοιομορφίας του.

#### 4.4. Εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης των χημικών συστατικών

Στις διεργασίες ΧΑΑ όπου γίνεται η παραγωγή λεπτών υμενίων, μεγάλη σημασία έχει η μεταφορά των χημικών συστατικών που χρησιμοποιούνται και σε αυτή την παράγραφο γίνεται η ανάλυσή της. Σε διεργασίες όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, είναι φυσικό να υποτεθεί ότι υπάρχουν αντιδράσεις τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια των υποστρωμάτων. Στην παρούσα εργασία όμως και με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία αλλά και τα όσα έδειξαν τα πειράματα, προτείνεται μία μόνο επιφανειακή αντίδραση για το χαλκό και δύο αντιδράσεις, μία στην αέρια φάση και μία επιφανειακή για το αλουμίνιο. Για μελέτη των χημικών φαινομένων καθώς και για την πραγματοποίηση υπολογισμών σε μια διεργασία CVD όπως του ρυθμού απόθεσης του υμενίου στο υπόστρωμα, ή του πάχους και της ομοιομορφίας του απαιτείται ώστε να είναι πλήρως γνωστή η κατανομή της συγκέντρωσης των συστατικών σε όλες τις περιοχές του αντιδραστήρα.

Η εξίσωση μεταφοράς και διατήρησης για το  $i$  αέριο συστατικό δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [21]:

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} = -\nabla(\rho \mathbf{v} w_i) - \nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (4.6)$$

όπου  $w_i$  το κλάσμα μάζας για το οποίο ισχύει ότι  $\sum_{i=1}^N w_i = 1$ , ενώ  $\mathbf{j}_i$  είναι ο ρυθμός διάχυσης για τον οποίο ισχύει η εξίσωση 4.7 [17]:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{i,m} \nabla w_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (4.7)$$

Στην εξίσωση (4.7),  $\rho$  είναι η πυκνότητα και  $D_{i,m}$  είναι ο συντελεστής διάχυσης μάζας για το χημικό συστατικό  $i$  του μίγματος  $D_{T,i}$  ο θερμικός (Soret) συντελεστής διάχυσης, και  $R_i$  ο καθαρός ρυθμός της αντίδρασης. Οι συντελεστές διάχυσης μάζας χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του ρυθμού διάχυσης των χημικών συστατικών στην περίπτωση της στρωτής ροής. Η εξίσωση αυτή αποτελεί τον νόμο του Fick και έχει ισχύ μόνο όταν η σύσταση του μίγματος δεν μεταβάλλεται ή διαφορετικά όταν το  $D_{i,m}$  είναι ανεξάρτητο από αυτή. Η προσέγγιση αυτή είναι αποδεκτή και σε

περιπτώσεις αραιών μιγμάτων όπου ισχύει  $w_i \ll 1$  για όλα τα στοιχεία  $i$ , εκτός από το φέρον αέριο.

Οι τιμές των  $R_i$  και  $D_{i,m}$  σε οποιαδήποτε μορφή και αν εμφανίζονται στις εξισώσεις συνήθως παίρνουν τιμές που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές αυτές εξαρτώνται άμεσα από το χημικό σύστημα που μελετάμε και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διεργασία CVD.

Κατά την ανάλυση ενός προβλήματος ρευστομηχανικής είτε αυτό είναι συζευγμένο με κάποιο άλλο φαινόμενο είτε όχι προτιμάται η αδιαστατοποίηση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα. Η αδιαστατοποίηση των εξισώσεων διευρύνει την παραμετρική ανάλυση των προβλημάτων, δηλαδή την εξάρτηση των λύσεων από τις τιμές των παραμέτρων. Κατά την αδιαστατοποίηση των εξισώσεων εμφανίζονται συγκεκριμένοι χαρακτηριστικοί αριθμοί. Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται οι βασικότεροι αδιάστατοι αριθμοί που κάνουν την εμφάνισή τους σε μια διεργασία CVD καθώς και οι συνήθεις τιμές που λαμβάνουν σε προβλήματα που αντιμετωπίζονται σε βιομηχανικό επίπεδο [15].



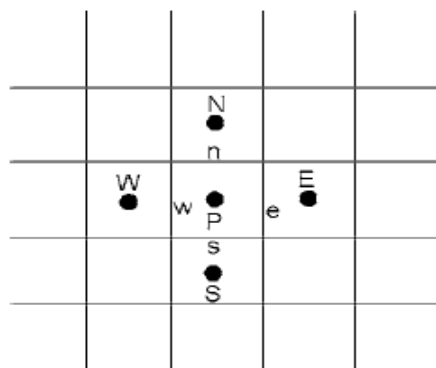
**Πίνακας 4.1: Αδιάστατοι αριθμοί σε ένα τυπικό CVD πρόβλημα και τυπικές τιμές προβλήματος [15]**

Όνομασία	Συμβολισμός	Φυσική ερμηνεία μεγέθους	APCVD	LPCVD
Knudsen	$Kn = \frac{\lambda}{L}$	Λόγος ελεύθερης διαδρομής του αερίου προς χαρακτηριστικό μήκος	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-2}$
Prandtl	$Pr = \frac{C_p \mu}{K}$	Λόγος διάχυσης ορμής προς διάχυση θερμότητας	$\sim 0.7$	$\sim 0.7$
Schmidt	$Sc = \frac{C_p \mu}{D}$	Λόγος διάχυσης ορμής προς διάχυση μάζας	1–10	1–10
Reynolds	$Re = \frac{\rho u L}{\mu}$	Λόγος αδρανειακών δυνάμεων προς ιξώδεις δυνάμεις	$10^{-2} - 10^2$	$10^{-2} - 10^2$
Peclet (μάζα)	$Pe_m = ReSc$	Λόγος ρυθμού συναγωγής προς ρυθμό διάχυσης	$10^{-1} - 10^3$	$10^{-1} - 10^3$
Grashof (θερμότητα)	$Gr = \frac{g \rho^2 L^3 \beta \Delta T}{\mu^2}$	Λόγος ανωστικών δυνάμεων προς ιξώδεις δυνάμεις	$10^2 - 10^7$	0–10
Rayleigh	$Ra = GrPr$	Λόγος ανωστικών δυνάμεων προς ιξώδεις δυνάμεις	$10^2 - 10^7$	0–10
Damkohler (αέρια φάση)	$Da_g = \frac{\dot{R}_g L}{C_{in} u}$	Λόγος ρυθμού αντίδρασης προς ρυθμό ροής	$10^{-3} - 10^3$	$10^{-3} - 10^3$
Damkohler (επιφάνεια)	$Da_s = \frac{\dot{R}_s L}{C_{in} D}$	Λόγος ρυθμού αντίδρασης προς ρυθμό διάχυσης	$10^{-3} - 10^3$	$10^{-3} - 10^3$
Arrhenius	$Arrh = \frac{E}{RT_{ref}}$	Λόγος ενέργειας ενεργοποίησης προς δυναμικό ενέργειας	0–100	0–100
Gay – Lussac	$Ga = \frac{\Delta T}{T_{ref}}$	Λόγος διαφοράς θερμοκρασίας προς χαρακτηριστική θερμοκρασία	1–1.3	0.6–1

Στον πίνακα οι συμβολισμοί που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθοι: L: χαρακτηριστική διάσταση αντιδραστήρων (m),  $C_p$ : ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (j/kg-K),  $\eta$ : ιξώδες (Pa-s), K: θερμική διάχυση ( $m^2/s$ ), g: επιτάχυνση βαρύτητας,  $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ ,  $T_{ref}$ : θερμοκρασία αναφοράς,  $R_g$ : ρυθμός αντίδρασης στην αέρια φάση ( $mol/m^3 \cdot s$ ),  $R_s$ : ρυθμός αντίδρασης στην επιφάνεια ( $mol/m^2 \cdot s$ ),  $C_{in}$ : συγκέντρωση αερίου στην είσοδο ( $mole./m^3$ ). Η διαδικασία APCVD αντιστοιχεί σε πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα 1 atm και χαρακτηρίζεται ως ατμοσφαιρικής πίεσης απόθεση από ατμό (Atmospheric Pressure CVD) ενώ η διαδικασία LPCVD χαμηλής πίεσης απόθεση από ατμό (Low Pressure CVD) και πραγματοποιείται σε πιέσεις μικρότερες της ατμοσφαιρικής.

#### 4.5. Διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (finite volume method) είναι μια αριθμητική μέθοδος επίλυσης προβλημάτων κατά την οποία το υπολογιστικό χωρίο διακριτοποιείται σε όγκους ελέγχου και οι προς επίλυση εξισώσεις διακριτοποιούνται και επιλύονται στους συγκεκριμένους όγκους ελέγχου [16]. Θεωρούμε ορθογώνια γεωμετρία η οποία διακριτοποιείται σε ορθογώνιους όγκους ελέγχου (σχ. 4.1) Ο υπολογιστικός κώδικας FLUENT χρησιμοποιεί ταξιθετημένα σχήματα (*collocated schemes*), και η διακριτοποίηση των εξισώσεων συνέχειας και ορμής βασίζεται σε ταξιθετημένα σχήματα [17]. Ο όρος *Collocated* αναφέρεται σε πλέγματα στα οποία όλα τα μεγέθη αποθηκεύονται στα κέντρα των υπολογιστικών κελιών, τα οποία είναι τα κέντρα των όγκων ελέγχου. Σε ένα 2-D πλέγμα όπως αυτό της εικόνας 4.1 κάθε κελί αποτελείται από 3 ή παραπάνω μέτωπα (στην παρούσα εικόνα είναι 4 μέτωπα) και έναν κεντρικό κόμβο.



Εικόνα 4.1: Τυπική αναπαράσταση κελιού στη μέθοδο των Π.Ο.

#### 4.6. Διακριτοποίηση της γενικής εξίσωσης μεταφοράς

Η εξίσωση 4.1 διακριτοποιείται πάνω στον όγκο  $\Delta V$  του κελιού P. Η διακριτοποίηση αυτή δίνει την εξίσωση 4.8:

$$\frac{(\rho\phi)_P - (\rho\phi)_P^0}{\Delta t} \Delta V + (\rho u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x})_e A_e - (\rho u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x})_w A_w + (\rho v \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y})_n A_n - (\rho v \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y})_s A_s = S_\phi \Delta V \quad (4.8)$$

όπου  $A_e, A_w, A_n, A_s$  είναι τα μέτωπα του κελιού. Η 4.8 περιγράφει τη διατήρηση του μεγέθους  $\phi$ , σε διακριτοποιημένη μορφή, στον όγκο E.

#### 4.7. Εξισώσεις ορμής και συνέχειας και διακριτοποίησή τους

Οι διαφορικές εξισώσεις που εκφράζουν την διατήρηση της ορμής και της μάζας αποτελούν ειδικές μορφές της εξίσωσης 4.8. Για την εξίσωση της ορμής το  $\phi$  αντικαθίσταται από την εκάστοτε συνιστώσα της ταχύτητας  $\mathbf{u}$ . Ενώ για την εξίσωση της διατήρησης της μάζας θεωρούμε ότι  $\phi = 1$ .

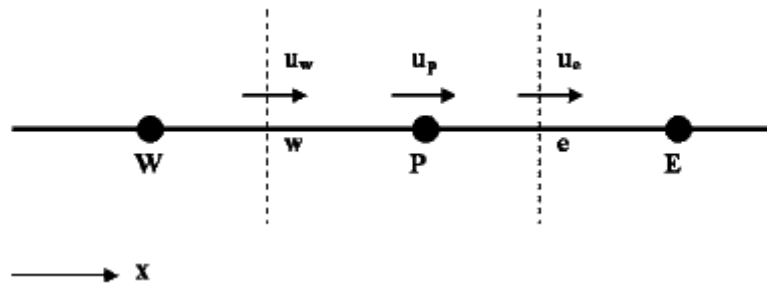
Θεωρώντας μόνιμη ροή για ένα νευτωνικό ρευστό οι εξισώσεις για την ορμή και τη συνέχεια γίνονται:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} u_i) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla u_i) + S_c + S_p u_i \quad (4.9)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4.10)$$

Με  $u_i$  συμβολίζονται οι συνιστώσες του διανύσματος της ταχύτητας  $\mathbf{u}$ ,  $P$  η πίεση,  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες και  $S_c + S_p u_i$  ο γραμμικοποιημένος όρος πηγής. Η πίεση δεν εμφανίζεται άμεσα στην εξίσωση της συνέχειας, αλλά προσδιορίζεται έμμεσα μέσω της απαίτησης για διατήρηση της μάζας.

Για τη διακριτοποίηση των εξισώσεων ορμής και συνέχειας χρησιμοποιείται η μέθοδος των ταξιθετημένων σχημάτων (collocated method) που εμφανίζει πλεονεκτήματα κατά την χρησιμοποίηση μη δομημένων πλεγμάτων [16].



Εικόνα 4.2: Τυπικός συμβολισμός για 1-D πρόβλημα Π.Ο.

Στην εικόνα 4.2, οι μεταβλητές που είναι προς υπολογισμό είναι η ταχύτητα  $u$  και η πίεση  $P$ . Για το δοθέν σχήμα έχουμε ότι το  $P$  είναι ο κεντρικός κόμβος του κάθε όγκου ελέγχου του πλέγματος, τα σημεία  $E$  και  $W$  είναι οι γείτονες του  $P$ , τα σημεία  $e$  και  $w$  βρίσκονται πάνω στις επιφάνειες-μέτωπα του Ο.Ε. που περιβάλλουν το  $P$ .

Έτσι λοιπόν οι διακριτοποιημένες εξισώσεις της ορμής και της συνέχειας είναι :

$$\alpha_p u_p = \sum_{nb} \alpha_{nb} u_{nb} - \Delta V_p \left( \frac{dP}{dx} \right)_p \quad (4.11)$$

$$A_e u_e = A_w u_w \quad (4.12)$$

όπου  $\alpha_p$ ,  $\alpha_{nb}$  να είναι οι συντελεστές διακριτοποίησης,  $A_e$ ,  $A_w$  να είναι τα μέτωπα των πλευρών του εκάστοτε όγκων, και  $\Delta V_p$  να είναι ο όγκος τους.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Μοντελοποίηση των χημικών αποθέσεων χαλκού και αλουμινίου από ατμό

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της χημικής απόθεσης υμενίων χαλκού από την πρόδρομη ένωση N,N'-δι-ισοπροπύλο-ακεταμιδικός χαλκός (CuAMD)  $[\text{Cu}(\text{iPr-Me-amd})_2]$  αλλά και της χημικής απόθεσης αλουμινίου από την πρόδρομη ένωση DMEAA( $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{NAlH}_3$ ), σε διάταξη οριζόντιου αντιδραστήρα. Σε αυτόν για την περίπτωση του χαλκού εισάγεται η πρόδρομη ένωση του χαλκού μαζί με άζωτο, το οποίο αποτελεί το φέρον αέριο της διεργασίας και μείγμα Ar/H<sub>2</sub> στο οποίο το H<sub>2</sub> αντιδρά με την πρόδρομη ένωση προς το σχηματισμό στερεού χαλκού, ενώ για την περίπτωση του αλουμινίου εισάγεται η πρόδρομη ένωση του αλουμινίου DMEAA και ως φέρον αέριο άζωτο. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση για το χαλκό περιλαμβάνει μια επιφανειακή αντίδραση και για το αλουμίνιο μία αντίδραση στην αέρια φάση και μία επιφανειακή αντίδραση.

### I. Χαλκός

#### 5.1. Ο αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση είναι ένας κάθετος αξονοσυμμετρικός αντιδραστήρας δύο διαστάσεων (2D) που διαθέτει ένα υπόστρωμα (wafer) για την απόθεση υμενίων χαλκού. Το μοντέλο του αντιδραστήρα που προσομοιώνεται έχει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία και περιγράφεται στην Παρ.2.1. μέσω του σχήματος 2.1.

## 5.2. Συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα

Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 10 torr, η θερμοκρασία εισόδου των στοιχείων σε αυτόν είναι ομοιόμορφη και ανέρχεται στους 376K και η ταχύτητα εισόδου των αερίων είναι επίσης ομοιόμορφη στα  $7,473 \times 10^{-6}$  kg/s. Τα κλάσματα βάρους των αερίων που εισέρχονται σε αυτόν είναι για την πρόδρομη ένωση  $mf_{pre}=0,001016$ , για το υδρογόνο  $mf_{H_2}=0,004107$  και για το άζωτο  $mf_{N_2}=0,2556$ .

Η τάση κορεσμένων ατμών της πρόδρομης ένωσης δίνεται από τη σχέση Clausius-Clapeyron, με θερμοκρασία εξάχνωσης της πρόδρομης ένωσης 95°C [8]:

$$\ln[P(Pa)] = 36.42 - 13520.8 / T(K) \quad (5.1)$$

όπου P η πίεση κορεσμένων ατμών σε Pascal στη θερμοκρασία (T σε Kelvin) εξάχνωσης της πρόδρομης ένωσης και υπολογίζεται ίση με 0.736Pa. Στη συνέχεια ο μέγιστος ρυθμός ροής της πρόδρομης ένωσης,  $Q_{prec}$ , μπορεί να εκτιμηθεί από την εξίσωση Hersee-Ballingall [8]:

$$Q_{prec} = Q_{N_2, prec} \cdot \frac{P_{sat}(T_{sat})}{P_{reactor} - P_{sat}(T_{sat})} \quad (5.2)$$

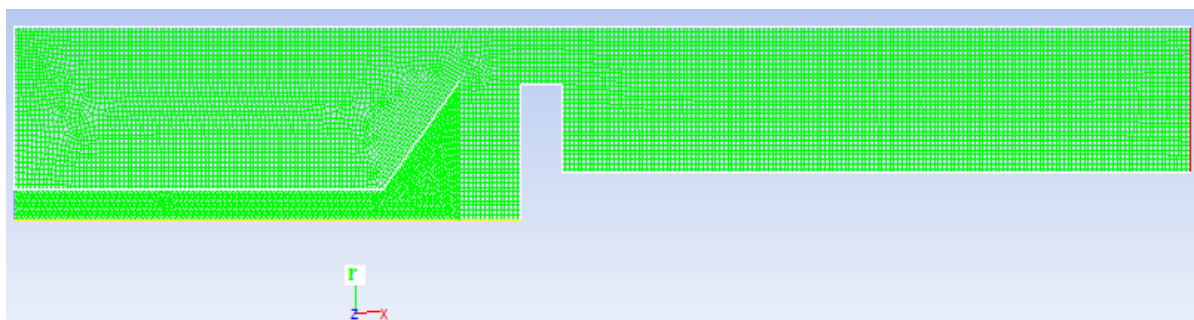
όπου  $Q_{N_2}$  ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου  $N_2$  δια μέσου του εξαχνωτήρα,  $P_{sat}(T_{sat})$  η τάση κορεσμένων ατμών στη θερμοκρασία εξάχνωσης ( $T_{sat}$ ) της πρόδρομης ένωσης και  $P_{reactor}$  η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα (10 torr) [8]. Με βάση την εξίσωση (5.2) ο ρυθμός ροής του προδρόμου υπολογίστηκε  $2.76 \times 10^{-2}$  sccm.

Η επιφανειακή αντίδραση λαμβάνει χώρα στο υπόστρωμα και οδηγεί στην απόθεση λεπτών υμενίων χαλκού. Η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν είναι σταθερή για κάθε προσομοίωση και μεταβάλλοντάς την εξετάζεται η απόθεση υμενίων χαλκού σε διαφορετικές θερμοκρασίες αλλά και σε περιοχές που ελέγχονται από διαφορετικούς μηχανισμούς. Συνολικά γίνονται προσομοιώσεις για εννέα διαφορετικές θερμοκρασίες και με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται και τη σύγκρισή τους με τα πειραματικά επιχειρείται μια προσέγγιση της κινητικής αντίδρασης της πρόδρομης ένωσης του χαλκού. Επίσης με βάση αυτές τις εννέα

θερμοκρασίες προσδιορίζεται η περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση (reaction limited regime) και η περιοχή που ελέγχεται από τη διάχυση (diffusion limited regime).

### **5.3. Εξισώσεις του υπολογιστικού μοντέλου και διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου**

Η κατασκευή του πλέγματος πραγματοποιήθηκε με χρήση του Gambit. Το Gambit είναι ένας εμπορικός κώδικας που χρησιμοποιείται τόσο για τη γεωμετρική σχεδίαση όσο και για διακριτοποίηση και υποστηρίζεται άμεσα από το Fluent [17,18]. Το πλέγμα του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση αποτελείται από 11805 κελιά και παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1:



**Σχήμα 5.1: Το πλέγμα του αντιδραστήρα**

Για την εξασφάλιση ότι οι προκύπτουσες τιμές δεν επηρεάζονται από τη διακριτοποίηση του πλέγματος, χρησιμοποιήθηκε σε κάποιες υπολογιστικές προσομοιώσεις και πυκνωμένο πλέγμα με 38133 κελιά. Η απόκλιση στις τιμές που έδωσε το υπολογιστικό μοντέλο χρησιμοποιώντας το πυκνό και το αραιότερο πλέγμα σε απόσταση 0.01 mm από το υπόστρωμα, ήταν μικρότερη του 0.05%.

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούμε κατά την επίλυση του μοντέλου είναι οι εξισώσεις της συνέχειας, της ορμής της ενέργειας και η εξίσωση διατήρησης των χημικών

συστατικών [Κεφάλαιο 4]. Για την κατάστρωση των εξισώσεων θεωρήσαμε ότι το αέριο μίγμα στον αντιδραστήρα είναι ιδανικό αέριο.

Συγκεκριμένα ο υπολογιστικός κώδικας Fluent για 2D αξονοσυμμετρικά προβλήματα σε μόνιμη ροή όπως το παρόν χρησιμοποιεί τις εξής εξισώσεις:

**(α)Εξίσωση Συνέχειας:**

$$\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial r} + \frac{\rho u_r}{r} = 0 \quad (5.3)$$

όπου  $u_x$  και  $u_r$  η αξονική και η ακτινική ταχύτητα και  $r$  η ακτινική συνιστώσα.

**(β)Εξίσωση ορμής κατά την αξονική διεύθυνση (x-διεύθυνση):**

$$(ru_x u_x) + \frac{\rho}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r u_x) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ 2r\mu \frac{\partial u_x}{\partial x} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r\mu \left[ \frac{\partial u_x}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial x} \right] \right\} - \rho g \quad (5.4)$$

**(γ)Εξίσωση Ενέργειας:**

$$\nabla \cdot [\mathbf{v}(\rho E + p)] = \nabla \cdot \left[ k \nabla T - \sum_i h_i \mathbf{j}_i \right] \quad (5.5)$$

όπου  $k$  είναι η θερμική αγωγιμότητα,  $\mathbf{j}_i$  είναι η ροή εξαιτίας διάχυσης του χημικού συστατικού  $i$ . Στην εξίσωση 5.5 το  $E$  δίνεται από τη σχέση:

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2} \quad (5.6)$$

με την ενθαλπία  $h$  να δίνεται για ιδανικά αέρια από τη σχέση:

$$h = \sum_i w_i h_i \quad (5.7)$$

όπου

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad (5.8)$$

και  $w_i$  το κλάσμα μάζας και  $C_{p,i}$  η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση κάθε συστατικού του μίγματος.



#### (δ) Εξίσωση διατήρησης των χημικών συστατικών:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} w_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (5.9)$$

όπου  $w_i$  είναι το κλάσμα μάζας και  $R_i$  είναι ο καθαρός ρυθμός παραγωγής του χημικού συστατικού  $i$  αντίστοιχα.

#### 5.4. Συνοριακές συνθήκες

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω αυτό που διαφοροποιείται μεταξύ των προσομοιώσεων είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, ενώ όλες οι υπόλοιπες συνοριακές συνθήκες παραμένουν ίδιες. Πιο αναλυτικά:

- i. Στην είσοδο του αντιδραστήρα έχουμε:  $T_{\text{inlet}}=376\text{K}$ ,  $\mathbf{u}_{\text{inlet}}=7,473 \times 10^{-6}$  kg/s και  $mf_{\text{pre}}=0,001016$ ,  $mf_{\text{H}_2}=0,004107$  και  $mf_{\text{N}_2}=0,2556$ .
- ii. Στην έξοδο του αντιδραστήρα θεωρούμε σε κάθε περίπτωση ότι έχει αναπτυχθεί πλήρως η ροή οπότε οι κλίσεις όλων των μεγεθών είναι μηδενικές.
- iii. Τα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα θεωρούμε ότι είναι αδιαβατικά και ισχύει  $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$  και  $\vec{u} = 0$ .
- iv. Στο υπόστρωμα: Πάνω σε αυτό ορίζουμε να γίνεται η επιφανειακή αντίδραση. Σε κάθε προσομοίωση αλλάζει η θερμοκρασία του. Οι εννιά συνολικά θερμοκρασίες στις οποίες γίνονται οι προσομοιώσεις είναι 473K, 493K, 506K, 513K, 533K, 553K, 573K, 593K και 623K. Τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα που επικοινωνούν με το υπόστρωμα θεωρείται ότι έχουν την ίδια θερμοκρασία με αυτό.
- v. Θεωρούμε αξονική συμμετρία του αντιδραστήρα (σχ.5.1, άξονας x).
- vi. Ο καταιωμιστήρας δε χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο μοντέλο αντιδραστήρα. Στο τοίχωμα που υπάρχει στη θέση του ισχύει  $\frac{\partial w_i}{\partial r} = 0$ .

## 5.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον υπολογιστικό κώδικα Fluent, κατασκευάζεται ένα συνολικό μείγμα με τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση, μέσα στο οποίο το κάθε υλικό έχει τις ιδιότητές του. Στην παρούσα εργασία το μείγμα αποτελείται από αργό, άζωτο, υδρογόνο, στερεό χαλκό, την πρόδρομη ένωση και το αέριο προϊόν της αντίδρασης της προδρόμου ενώσεως με το υδρογόνο. Τα τέσσερα πρώτα στοιχεία με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες υπάρχουν στη βάση δεδομένων του Fluent και από εκεί χρησιμοποιούνται. Τα άλλα δύο εισάγονται με βάση φυσικοχημικές ιδιότητες που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία. Ο συντελεστής ειδικής θερμοχωρητικότητας, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και το δυναμικό ιξώδες είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιείται η κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων. Χρησιμοποιώντας το πολυσυστατικό μοντέλο ορίζεται ο συντελεστής διάχυσης με βάση επίσης την κινητική θεωρία. Ο επιλύτης του Fluent χρησιμοποιεί την τροποποιημένη εξίσωση των Chapman- Enskog για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης  $D_{ij}$ :

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[ T^3 \left( \frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{p_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (5.10)$$

$D_{ij}$  ο συντελεστής διάχυσης,  $M_{w,i}$  και  $M_{w,j}$  τα μοριακά βάρη των δύο αερίων,  $\sigma_{ij}$  η ενεργή διατομή συγκρούσεων (effective collision diameter) [ $\text{\AA}$ ],  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία [K],  $p_{abs}$  η απόλυτη πίεση [atm] και  $\Omega_D$  το ολοκλήρωμα σύγκρουσης (collision integral), το οποίο είναι μέτρο της αλληλεπίδρασης των μορίων του συστήματος και βασίζεται στο δυναμικό Lennard – Jones.

$$V(r) = 4\varepsilon \cdot \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.11)$$

Το  $\Omega_D$  είναι συνάρτηση της ποσότητας  $T_D^*$  όπου

$$T_D^* = \frac{T}{(\varepsilon / k_B)_{ij}} \quad (5.12)$$

Είναι  $k_B$  η σταθερά Boltzman, η οποία ορίζεται από την παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $R$ , διαιρούμενη από τον αριθμό Avogadro. Οι τιμές των  $(\varepsilon/k_B)_{ij}$  υπολογίζονται από τον γεωμετρικό μέσο :

$$(\varepsilon / k_B)_{ij} = \sqrt{(\varepsilon / k_B)_i (\varepsilon / k_B)_j} \quad (5.13)$$

Η ενεργή διατομή συγκρούσεων υπολογίζεται από τον αριθμητικό μέσο των αντίστοιχων ατομικών:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (5.14)$$

Οι τιμές των προαναφερθέντων μεγεθών φαίνονται στον Πίνακα 5.1

**Πίνακας 5.1: Τιμές των παραμέτρων Lennard-Jones για την πρόδρομη ένωση και το αέριο προϊόν**

Είδη	$\sigma$	$\varepsilon / k_B$
CuAMD	10,8525	423,2
Αέριο προϊόν	9,4874	534,8

Για τα υπόλοιπα στοιχεία η επιλογή των παραμέτρων Lennard-Jones γίνεται αυτόματα από το fluent.

Η μεταβολή της πυκνότητας εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασιακής διαφοράς που υπάρχει στον αντιδραστήρα, υπολογίζεται μέσω της σχέσης για ιδανικά ασυμπιέστα ρευστά που διαθέτει ο υπολογιστικός κώδικας Fluent, δηλαδή υπακούει στην σχέση:

$$\rho = \frac{P_\lambda}{RT} \frac{1}{M_w} \quad (5.15)$$

Όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα,  $P_\lambda$  η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $M_w$  το μοριακό βάρος και  $T$  η θερμοκρασία. Από την εξίσωση 5.15 παρατηρούμε ότι η πυκνότητα του μίγματος εξαρτάται μόνο από την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα και όχι από τις τοπικές διακυμάνσεις αυτής.

Στην περίπτωση που μοντελοποιούμε μια ροή η οποία περιλαμβάνει περισσότερα του ενός χημικά συστατικά, για τον υπολογισμό του ιξώδους μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια μορφή εξαρτώμενη από τη σύσταση του μίγματος. Έτσι εάν χρησιμοποιούμε την θεωρία των ιδανικών αερίων, ο επιλύτης του Fluent θα υπολογίσει το ιξώδες βασιζόμενος στην κινητική θεωρία ως ακολούθως:

$$\mu = \sum_i \frac{f_i \mu_i}{\sum_j f_j \varphi_{ij}} \quad (5.16)$$

με  $f_i$  είναι το μοριακό κλάσμα των συστατικών,  $\mu_i$  το ιξώδες του στοιχείου  $i$  και το  $\varphi_{ij}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\varphi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right) \right]^{\frac{1}{20}}} \quad (5.17)$$

Παρόμοια με το ιξώδες υπολογίζεται ο συντελεστής ειδικής θερμότητας και η ειδική θερμοχωρητικότητα:

$$k = \sum_i \frac{f_i k_i}{\sum_j f_j \varphi_{ij}} \quad (5.18)$$

$$C_p = \sum_i w_i C_{p,i} \quad (5.19)$$

με  $C_{p,i}$  η αντίστοιχη του κάθε συστατικού του μίγματος.

Είναι:

$$C_{p,i} = \frac{1}{2} \frac{R}{M_{w,i}} (\text{deg}_i + 2) \quad (5.20)$$

Με  $\text{deg}_i$  οι βαθμοί ελευθερίας για το κάθε συστατικό (number of modes of energy storage).

## 5.6. Το χημικό μοντέλο

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του φαινομένου της απόθεσης στερεού χαλκού από ατμό βασίστηκε σε αυτό που προτείνεται από τη διεξαγωγή πειραμάτων με τη χρήση φασματομέτρου μάζας [14]. Σύμφωνα με αυτό η μόνη αντίδραση που συμβαίνει είναι η επιφανειακή αντίδραση



Το χημικό μοντέλο που περιγράφεται από την αντίδραση 5.21 εφαρμόστηκε στον αντιδραστήρα για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων. Η αντίδραση μπορεί να γραφεί στην μορφή της εξίσωσης 5.22:

$$\sum_{i=1}^{N_g} g'_{i,r} G_i \xleftrightarrow{K_r} \sum_{i=1}^{N_g} g''_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_s} s''_{i,r} S_i \quad (5.22)$$

Όπου  $G_i$  και  $S_i$  τα συστατικά σε αέρια και στερεά φάση,  $N_g$ ,  $N_s$  το πλήθος των αντιδράσεων αέριας και επιφανειακής φάσης και  $g_{i,r}$  ο στοιχειομετρικός αριθμός του αντιδρώντος ενώ  $g''_{i,r}$ ,  $s''_{i,r}$  οι αντίστοιχοι των προϊόντων. Με  $K_r$  τέλος συμβολίζουμε το συνολικό ρυθμό αντίδρασης.

Ο ρυθμός για την  $r$ -αντίδραση δίνεται από την εξίσωση 5.23:

$$R_r = k_{f,r} \prod_{i=1}^{N_g} [G_i]_{wall}^{g'_{i,r}} \quad (5.23)$$

Το  $[ ]_{wall}$  αναφέρεται στο υπόστρωμα. Θεωρούμε ότι ο ρυθμός αντίδρασης δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των στερεών στοιχείων. Συνεπώς ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης του κάθε συστατικού  $i$  δίνονται από:

$$\hat{R}_{i,gas} = \sum_{r=1}^{N_g} (g''_{i,r} - g'_{i,r}) R_r \quad i=1, \dots, N_g \quad (5.24)$$

$$\hat{R}_{i,solid} = \sum_{r=1}^{N_s} (s''_{i,r} - s'_{i,r}) R_r \quad i=1, \dots, N_s \quad (5.25)$$

Ο ρυθμός απόθεσης προκύπτει από τις εξισώσεις:

$$r = k \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (5.26)$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T_w}\right) \quad (5.27)$$

Με  $r$  η κινητική,  $C_1$  και  $C_2$ , η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης και του υδρογόνου αντίστοιχα,  $k_0$  και  $Ea$  ο προεκθετικός συντελεστής και η ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T_w$  η θερμοκρασία του υποστρώματος. Όλες οι σταθερές που αφορούν τις αντιδράσεις και τα μεγέθη που περιγράφηκαν αναγράφονται στον πίνακα 5.2 και βασίζονται στη βάση δεδομένων που διαθέτει το Fluent [17].

Ο συνολικός ρυθμός απόθεσης προκύπτει από ένα μηχανισμό που λαμβάνει υπόψη του τις διαδοχικές διεργασίες των αντιδρώντων ειδών που διαχέονται στην αέρια φάση στην επιφανειακή αντίδραση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ο βραδύς ρυθμός είναι αυτός που καθορίζει το συνολικό ρυθμό απόθεσης. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται από τις εξισώσεις 5.28, 5.29, 5.30, που εισάγονται στο Fluent μέσω αρχείων udf(user define function), τα οποία κατασκευάζονται από το χρήστη του υπολογιστικού κώδικα όταν θέλει να χρησιμοποιήσει εξισώσεις ή κινητικές που δεν περιέχονται στο ίδιο το πρόγραμμα.

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{R_{kin}} + \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{R_{D,i}} \quad (5.28)$$

$$R_{D,i} = \left( \frac{1}{m_i} \right) \cdot \frac{\rho^1 \cdot D_i^1 \cdot f_i^1}{\Delta} \quad (5.29)$$

$$D_i = - \frac{j_i}{\rho \nabla f_i} \quad (5.30)$$

όπου  $R_{eff}$  είναι ο συνολικός ρυθμός απόθεσης,  $R_{kin}$  ρυθμός της αντίδρασης που καθορίζεται από την κινητική της επιφανειακής αντίδρασης,  $R_{D,i}$  ο ρυθμός διάχυσης,  $\sigma_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής στην επιφανειακή αντίδραση,  $m_i$  το μοριακό βάρος,  $D_i$  ο συντελεστής διάχυσης,  $f_i$  το μοριακό κλάσμα και  $j_i$  η ροή διάχυσης των αντίστοιχων ειδών και  $\rho$  η πυκνότητα. [10, 19, 20]

Πίνακας 5.2: Συντελεστές Arrhenius για την αντίδραση

Αντίδραση	Προεκθετικός παράγοντας	Ενέργεια ενεργοποίησης	Είδος αντίδρασης
$[\text{Cu(amd)}]_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_{\text{surf}} + 2\text{H(amd)}_{\text{gas}}$	1,33e+10	6,6e+07	επιφανειακή

Ο Υπολογισμός της συγκέντρωσης των συστατικών στο υπόστρωμα έχει ως εξής:

$$\rho_{surf} D_i \frac{\partial w_{i,wall}}{\partial n} - \dot{m}_{dep} w_{i,v\pi} = M_{w,i} \widehat{R}_{i,gas} \quad i=1,\dots,N_g \quad (5.27)$$

Το κλάσμα μάζας  $w_i$  σχετίζεται με τη συγκέντρωση από τη σχέση:

$$[G_i]_{wall} = \frac{\rho_{wall} w_{i,wall}}{M_{w,i}} \quad (5.28)$$

Τέλος ο καθαρός ρυθμός απόθεσης ως αποτέλεσμα μιας επιφανειακής αντίδρασης δίνεται από την σχέση:

$$\dot{m}_{dep} = \sum_{i=1}^{N_s} M_{w,s} \widehat{R}_{i,s} \quad (5.29)$$

## II. Αλουμίνιο

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τις υπολογιστικές προσομοιώσεις της χημικής απόθεσης αλουμινίου, οι εξισώσεις του υπολογιστικού μοντέλου καθώς και η διακριτοποίηση του υπολογιστικού χωρίου είναι ίδια με την περίπτωση της χημικής απόθεσης χαλκού και περιγράφονται στις παραπάνω παραγράφους. Αυτό που διαφοροποιείται είναι οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, οι συνοριακές συνθήκες οι φυσικοχημικές ιδιότητες σε ότι αφορά τα διαφορετικά είδη που παίρνουν μέρος στη χημική απόθεση του αλουμινίου και το χημικό μοντέλο.

### 5.7. Συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα

Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 10 torr, η θερμοκρασία εισόδου των αερίων σε αυτόν είναι ομοιόμορφη και ανέρχεται στους 338K και η ταχύτητα εισόδου των αερίων είναι επίσης ομοιόμορφη στα  $6.338 \times 10^{-6}$  kg/s. Τα κλάσματα βάρους των στοιχείων που εισέρχονται σε αυτόν είναι για την πρόδρομη ένωση  $mf_{DMEAA}=0.02184$  και για το άζωτο  $mf_{N_2}=0.941$ .

Η επιφανειακή αντίδραση λαμβάνει χώρα στο υπόστρωμα και οδηγεί στην απόθεση λεπτών υμενίων αλουμινίου. Η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν είναι σταθερή για κάθε προσομοίωση και μεταβάλλοντάς την εξετάζεται η απόθεση υμενίων αλουμινίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες αλλά και σε περιοχές που ελέγχονται από διαφορετικούς μηχανισμούς. Συνολικά γίνονται προσομοιώσεις για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται και τη σύγκρισή τους με τα πειραματικά επιχειρείται μια προσέγγιση της κινητικής της διάσπασης της πρόδρομης ένωσης του αλουμινίου.

## 5.8. Συνοριακές συνθήκες

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω αυτό που διαφοροποιείται μεταξύ των προσομοιώσεων είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, ενώ όλες οι υπόλοιπες συνοριακές συνθήκες παραμένουν ίδιες. Πιο αναλυτικά:

- i. Στην είσοδο του αντιδραστήρα έχουμε:  $T_{inlet}=338K$ ,  $u_{inlet}=6.338 \times 10^{-6}$  kg/s και  $mf_{pre}=0.02184$  και  $mf_{N_2}=0.941$ .
- ii. Στην έξοδο του αντιδραστήρα θεωρούμε σε κάθε περίπτωση ότι έχει αναπτυχθεί πλήρως η ροή οπότε οι κλίσεις όλων των μεγεθών είναι μηδενικές.  
Τα πλευρικά τοιχώματα του αντιδραστήρα θεωρούμε ότι είναι
- iii. αδιαβατικά και ισχύει  $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$  και  $\vec{u} = 0$ .
- iv. Στο υπόστρωμα: Πάνω σε αυτό ορίζουμε να γίνεται η επιφανειακή αντίδραση. Σε κάθε προσομοίωση αλλάζει η θερμοκρασία του. Οι δύο θερμοκρασίες στις οποίες γίνονται οι προσομοιώσεις είναι οι 220°C και 260°C. Τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα που επικοινωνούν με το υπόστρωμα θεωρείται ότι έχουν την ίδια θερμοκρασία με αυτό.
- v. Θεωρούμε αξονική συμμετρία του αντιδραστήρα (σχ.5.1, άξονας x).
- vi. Ο καταιωνιστήρας δε χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο μοντέλο αντιδραστήρα. Στο τοίχωμα που υπάρχει στη θέση του ισχύει  $\frac{\partial w_i}{\partial r} = 0$ .

## 5.9. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στον υπολογιστικό κώδικα του Fluent, κατασκευάζεται ένα συνολικό μείγμα με τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση, μες στο οποίο το κάθε υλικό έχει τις ιδιότητές του. Για το αλουμίνιο το μείγμα αποτελείται από άζωτο, υδρογόνο, στερεό αλουμίνιο, την ένωση  $AlH_3$ , την πρόδρομη ένωση DMEAA και το αέριο προϊόν



DMEA. Τα τέσσερα πρώτα στοιχεία με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες υπάρχουν στη βάση δεδομένων του fluent και από εκεί χρησιμοποιούνται. Τα άλλα δύο εισάγονται με βάση φυσικοχημικές ιδιότητες που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία. Ο συντελεστής ειδικής θερμοχωρητικότητας, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και το δυναμικό ιξώδες είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιείται η κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων. Χρησιμοποιώντας το πολυσυστατικό μοντέλο ορίζεται ο συντελεστής διάχυσης με βάση επίσης την κινητική θεωρία. Ο επιλύτης του Fluent χρησιμοποιεί τις ίδιες ακριβώς εξισώσεις που περιγράφηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο της χημικής απόθεσης του χαλκού. Οι τιμές των των μεγεθών Lennard-Jones παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3.

**Πίνακας 5.3: Τιμές των μεγεθών Lennard-Jones για το AlH<sub>3</sub>, το DMEAA και το DMEA της χημικής απόθεσης αλουμινίου**

Είδη	$\sigma$	$\varepsilon / k_B$
DMEAA	6,3946	294,36
DMEA	5,6698	268,51
AlH <sub>3</sub>	4,3859	355,17

### 5.10. Το χημικό μοντέλο

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του φαινομένου της απόθεσης στερεού αλουμινίου από ατμό βασίστηκε σε αυτό που προτείνεται στο [10]. Σύμφωνα με αυτή την ανάλυση συμβαίνουν δύο αντιδράσεις διάσπασης, η πρώτη στην αέρια φάση και η δεύτερη επιφανειακά οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4 που ακολουθεί μαζί με τον προεκθετικό παράγοντα και την ενέργεια ενεργοποίησής τους. Να σημειωθεί ότι και στην περίπτωση της χημικής απόθεσης αλουμινίου από ατμό η επίλυση του χημικού μοντέλου γίνεται με τις εξισώσεις 5.26, 5.27, 5.28, 5.29 και 5.30 ακριβώς όπως περιγράφεται και στην παράγραφο 5.6. για το χαλκό. Οι συντελεστές Arrhenius για το αλουμίνιο παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4 [10]:

Πίνακας 5.4: Συντελεστές Arrhenius για την αντίδραση [10]

Αντιδράσεις	Προεκθετικός παράγοντας	Ενέργεια ενεργοποίησης (kcal/mol)	Είδος αντίδρασης
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{NAlH}_3(\text{g}) \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{N}(\text{g}) + \text{AlH}_3(\text{g})$	2.4e+07	9.56	Στην αέρια φάση
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{NAlH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Al}(\text{s}) + [(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{N}(\text{g}) + 3/2\text{H}_2$	8.38e+05	9.96	επιφανειακή

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα πειραμάτων

### 6.1. Αναλυτικοί πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα, διαγράμματα $\Delta m/s=f(t)$ και διαγράμματα ρυθμός απόθεσης=f(απόσταση)

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων της χημικής απόθεσης χαλκού από ατμό, από την πρόδρομη ένωση Cu(AMD). Για κάθε πείραμα υπάρχει ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα του πειράματος που συνοδεύεται από δύο διαγράμματα.

Στο πρώτο από τα δύο διαγράμματα που απεικονίζει τη μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσεως του χρόνου, εμπεριέχεται ο χρόνος επώασης, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται για να φανούν στα υποστρώματα τα πρώτα δείγματα απόθεσης χαλκού. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζεται η πραγματική μάζα του υμενίου του χαλκού και η εξέλιξή της με το χρόνο, γι' αυτό και η κλίση των καμπυλών δίνει τον πραγματικό ρυθμό απόθεσης. Ο πραγματικός ρυθμός απόθεσης χρησιμοποιείται τόσο στους πίνακες όσο και στο δεύτερο διάγραμμα που ακολουθεί το  $\Delta m/s=f(t)$  αλλά και στα διαγράμματα Arrhenius. Σημειώνεται ότι χρησιμοποιείται ένας χρόνος επώασης για όλα τα δείγματα ανοξειδωτού χάλυβα και ένας για όλα τα δείγματα πυριτίου, έχει γίνει δηλαδή η υπόθεση ότι η απόθεση χαλκού ξεκινάει την ίδια χρονική στιγμή για όλα τα δείγματα ανοξειδωτού χάλυβα ανεξαρτήτως της απόστασης που έχουν από το κέντρο του φορέα και την ίδια χρονική στιγμή για όλα τα δείγματα πυριτίου ανεξαρτήτως της απόστασης που έχουν από το κέντρο του φορέα.

Στους πίνακες η σύντμηση ss υποδηλώνει τον ανοξειδωτο χάλυβα (stainless steel), ενώ η Si το πυρίτιο (Silicon) από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα υποστρώματα. Κάθε σύντμηση ακολουθείται από δύο αριθμούς. Ο πρώτος υποδηλώνει τον αριθμό του πειράματος και ο δεύτερος χρησιμοποιείται για να διαχωρίζονται τα δείγματα μεταξύ τους, αφού χρησιμοποιούνται 5 υποστρώματα από ανοξειδωτο χάλυβα και 2 από πυρίτιο (π.χ. το ss-92 υποδηλώνει το 2<sup>ο</sup> δείγμα από ανοξειδωτο χάλυβα του 9<sup>ου</sup> πειράματος).

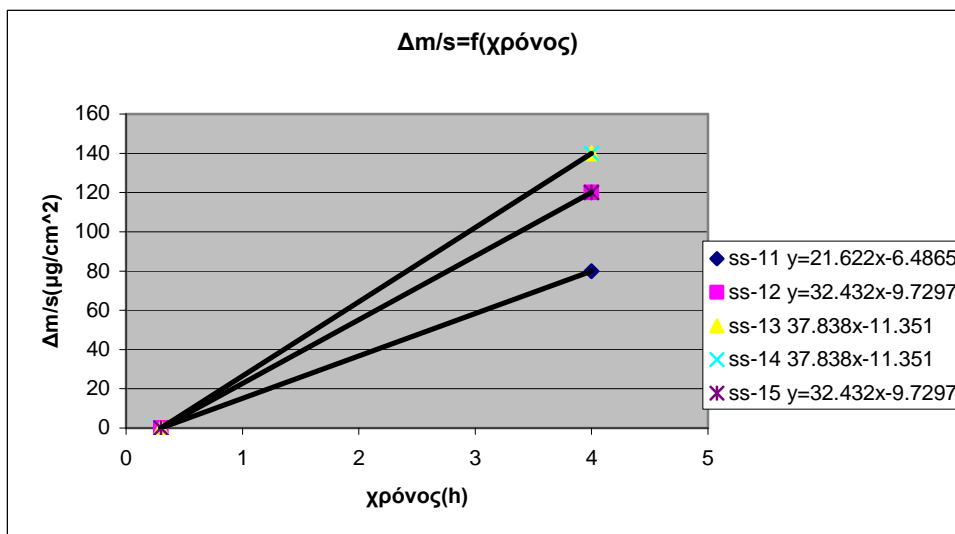
Για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων πάνω στο φορέα πρέπει να είναι γνωστές οι αποστάσεις, στις οποίες αυτά τοποθετούνται, από το κέντρο του φορέα, ώστε να συσχετίζεται ο ρυθμός απόθεσης με τη θέση του υποστρώματος. Η γνώση της θέσης των υποστρωμάτων οδηγεί στην κατασκευή των διαγραμμάτων ρυθμός απόθεσης=f(απόστασης)[growth rate=f(position)]. Για το λόγο αυτό έχει κατασκευαστεί ένα αντίγραφο του φορέα που έχει πάνω του τρύπες στο μέγεθος των

υποστρωμάτων, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η μέτρηση της απόστασης του κέντρου του υποστρώματος από το κέντρο του φορέα και στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στις ίδιες θέσεις στο φορέα του αντιδραστήρα. Ως θέση 0 λογίζεται το κέντρο του φορέα και για όλες τις υπόλοιπες αποστάσεις η μέτρηση ξεκινάει απ' αυτό. Οι αποστάσεις είναι σε μονάδες mm.

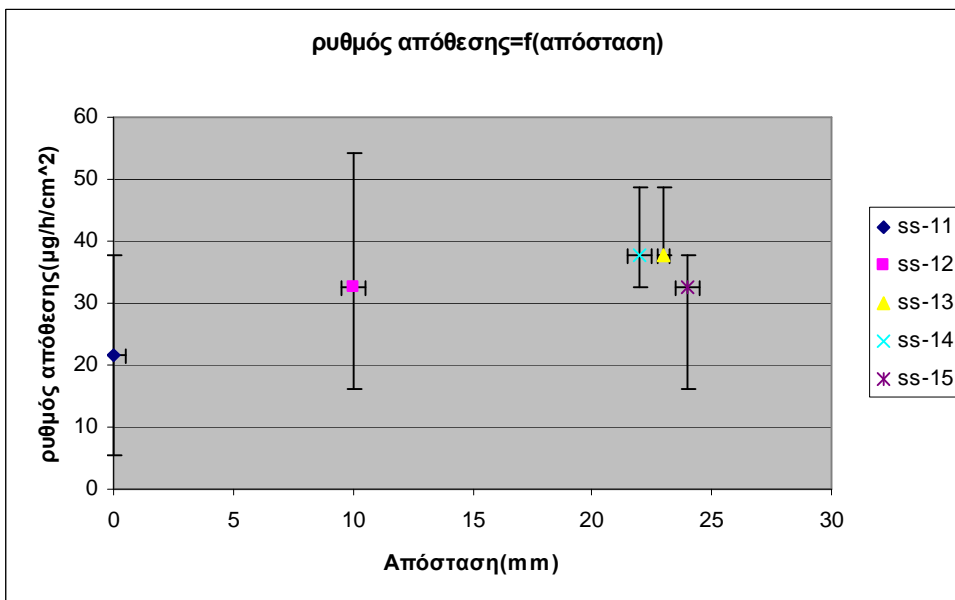
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τη μέτρηση του βάρους πριν και μετά την απόθεση, χρησιμοποιείται ο μέσος όρος τριών μετρήσεων που εμφανίζεται και στους πίνακες που ακολουθούν. Λόγω της χρήσης του μέσου όρου, υπάρχουν αποκλίσεις στις τιμές της κάθε ξεχωριστής μέτρησης από το μέσο όρο. Αυτές οι αποκλίσεις έχουν υπολογιστεί και περιληφθεί στα διαγράμματα  $growth\ rate=f(position)$  για κάθε ένα πείραμα.

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα πειράματος 1

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-11	0.5	0	0.08195	0.08199	4x10 <sup>-5</sup>	80	21.622	18
ss-12	0.5	10	0.04618	0.04624	6x10	120	32.432	
ss-13	0.5	23	0.07652	0.07659	7x10	140	37.838	
ss-14	0.5	22	0.08694	0.08701	7x10	140	37.838	
ss-15	0.5	24	0.07630	0.07636	6x10	120	32.432	
Si-11	1.5	17	0.12952	0.12964	12x10	73	18.25	24
Si-12	1.5	19	0.13222	-	-	-	-	



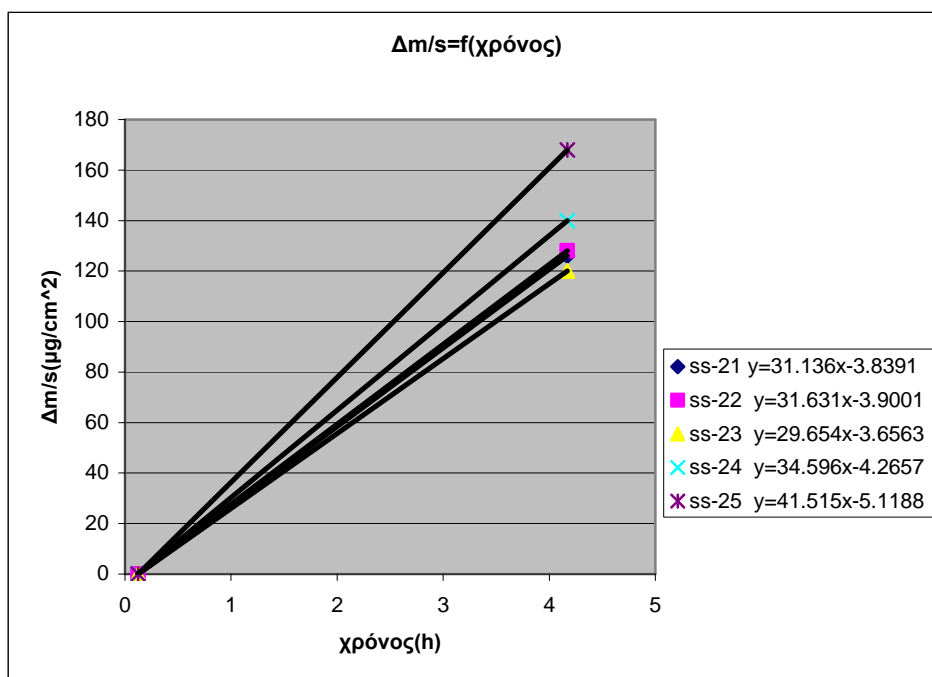
Διάγραμμα 6.1: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



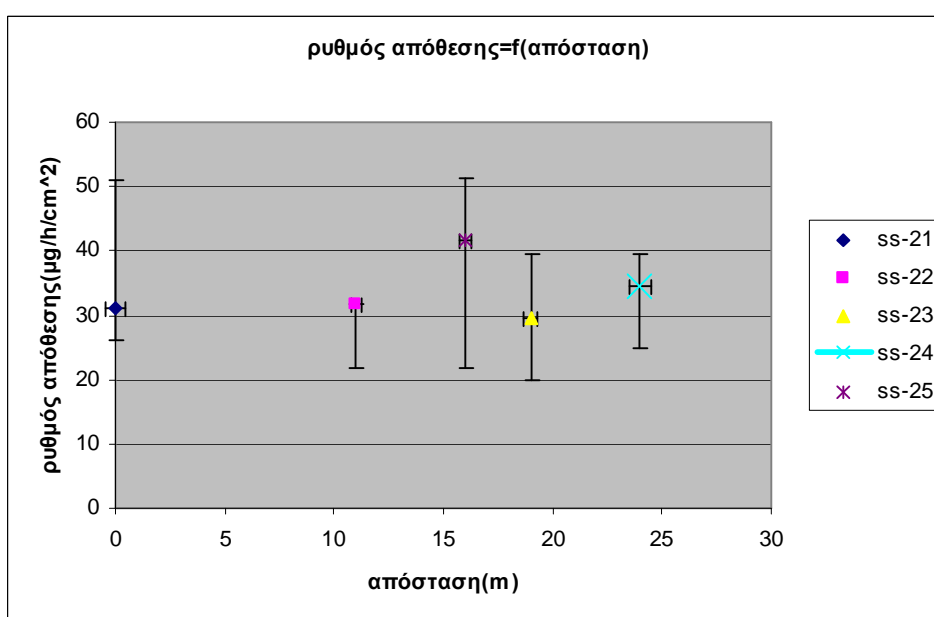
Διάγραμμα 6.2: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 1<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα πειράματος 2

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-21	0.5	0	0.107467	0.10753	6.3x 10 <sup>-5</sup>	126	31.136	7.4
ss-22	0.5	11	0.062483	0.062547	6.4x10 <sup>-5</sup>	128	31.631	
ss-23	0.5	19	0.070937	0.070997	6x10 <sup>-5</sup>	120	29.654	
ss-24	0.5	24	0.10403	0.10410	7x10 <sup>-5</sup>	140	34.596	
ss-25	0.5	16	0.083423	0.083507	8.4x10 <sup>-5</sup>	168	41.515	
Si-21	1.5	18	0.13230	0.132487	18.7x10 <sup>-5</sup>	124.67	30.807	14.87
Si-22	1.5	17	0.133063	0.13319	12.7x10 <sup>-5</sup>	84.67	20.922	



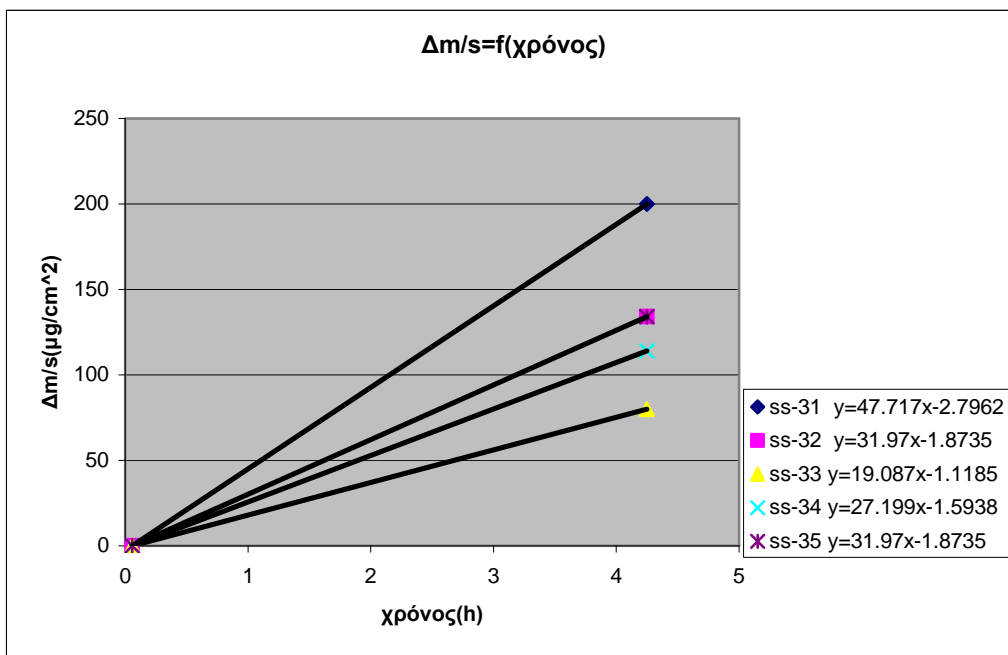
Διάγραμμα 6.3: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



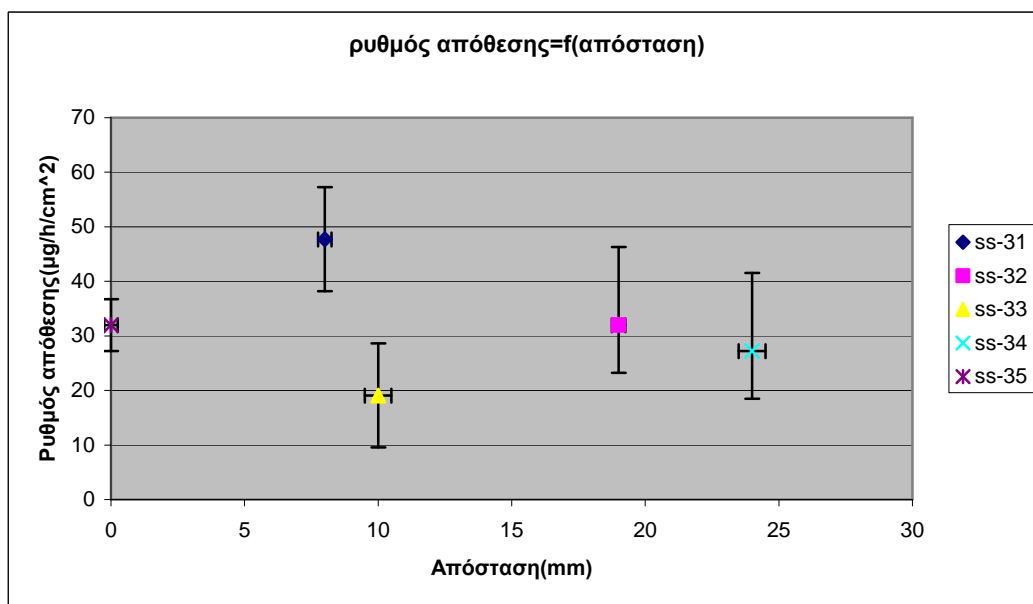
Διάγραμμα 6.4: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα πειράματος 3

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-31	0.5	8	0.07686	0.07696	10x 10 <sup>-5</sup>	200	47.717	3,52
ss-32	0.5	19	0.08483	0.084897	6.7x10 <sup>-5</sup>	134	31.970	
ss-33	0.5	10	0.068173	0.068213	4x10 <sup>-5</sup>	80	19.087	
ss-34	0.5	24	0.0962	0.096257	5.7x10 <sup>-5</sup>	114	27.199	
ss-35	0.5	0	0.070773	0.07084	6.7x10 <sup>-5</sup>	134	31.970	
Si-31	1.5	16	0.13321	0.13331	10x10 <sup>-5</sup>	66.67	15.906	4.02
Si-32	1.5	19	0.132653	0.13276	10.7x10 <sup>-5</sup>	71.33	17.018	



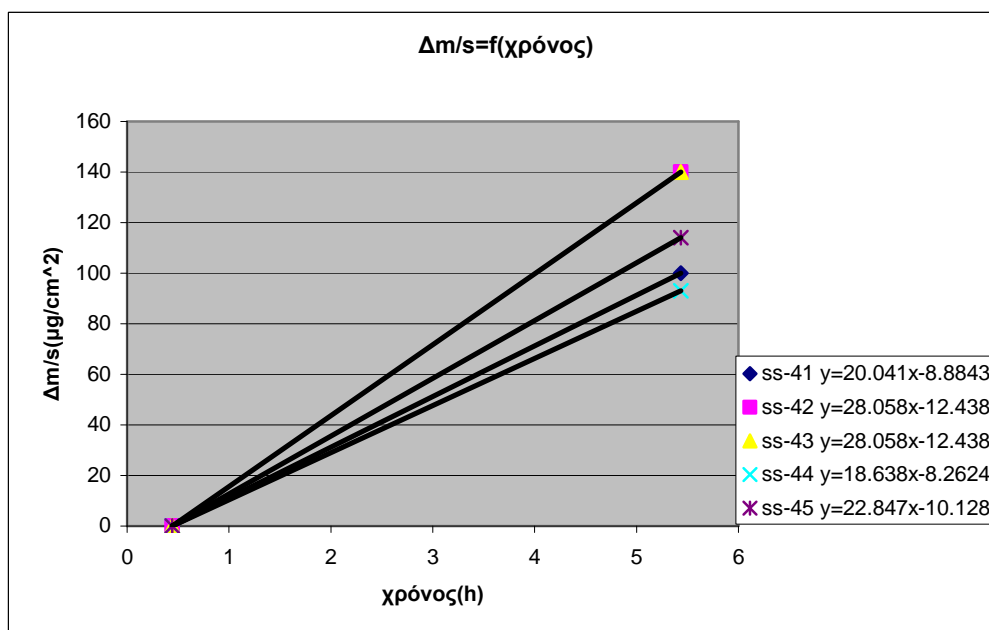
Διάγραμμα 6.5: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



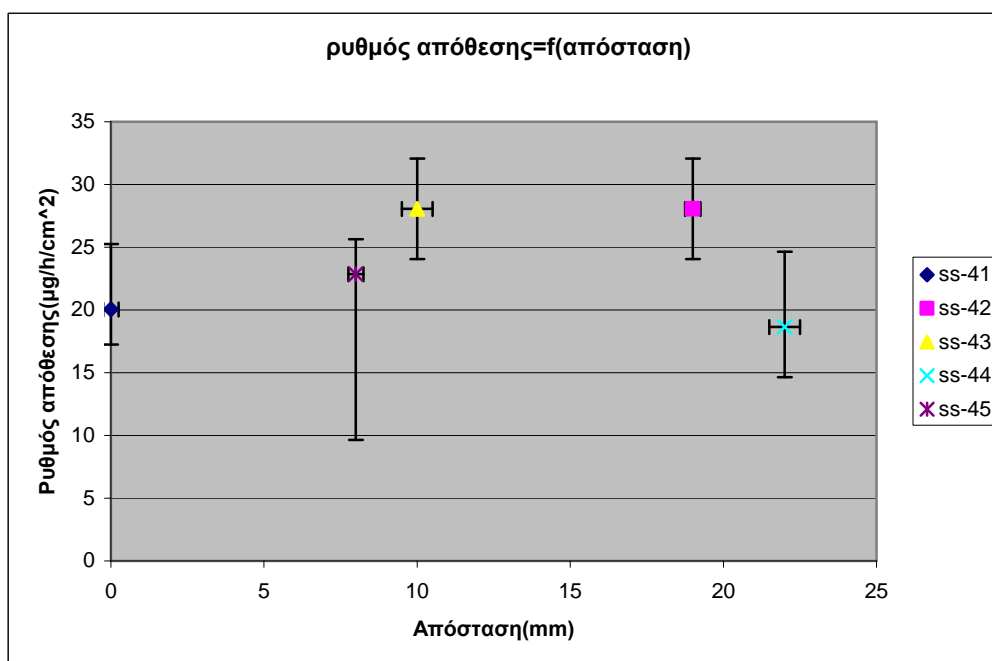
Διάγραμμα 6.6: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα πειράματος 4

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-41	0.5	0	0.083727	0.083777	5x 10 <sup>-5</sup>	100	20.041	26,6
ss-42	0.5	19	0.09606	0.09613	7x10 <sup>-5</sup>	140	28.058	
ss-43	0.5	10	0.08830	0.08837	7x10 <sup>-5</sup>	140	28.058	
ss-44	1	22	0.267947	0.26804	9.3x10 <sup>-5</sup>	93	18.638	
ss-45	0.5	8	0.09548	0.095537	5.7x10 <sup>-5</sup>	114	22.847	
Si-41	1.5	16	0.131767	0.13188	11.7x10 <sup>-5</sup>	78	15.632	26,6
Si-42	1.5	19	0.132297	0.132403	10.6x10 <sup>-5</sup>	70.67	14.163	



Διάγραμμα 6.7: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου

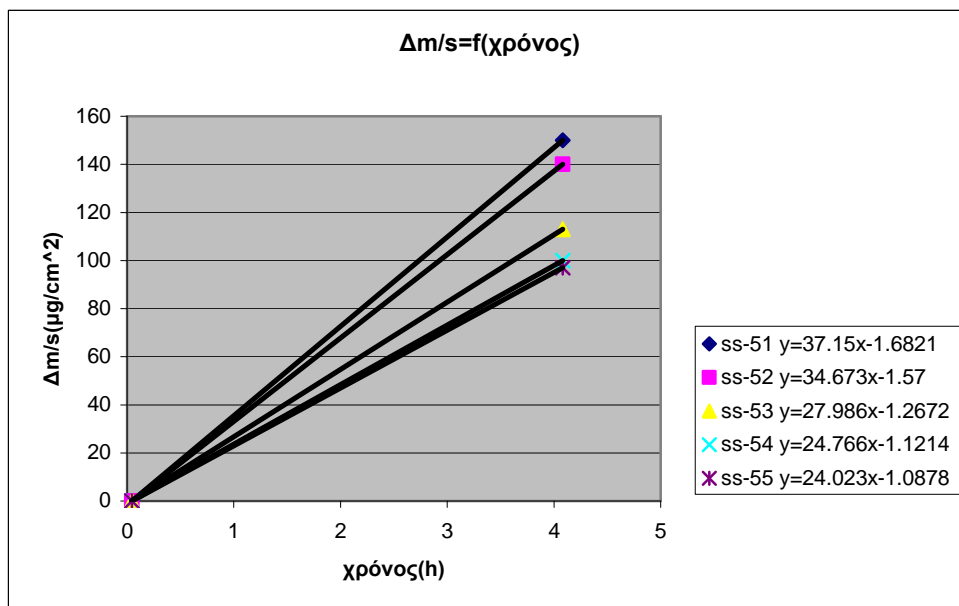


Διάγραμμα 6.8: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 4<sup>ο</sup> πείραμα

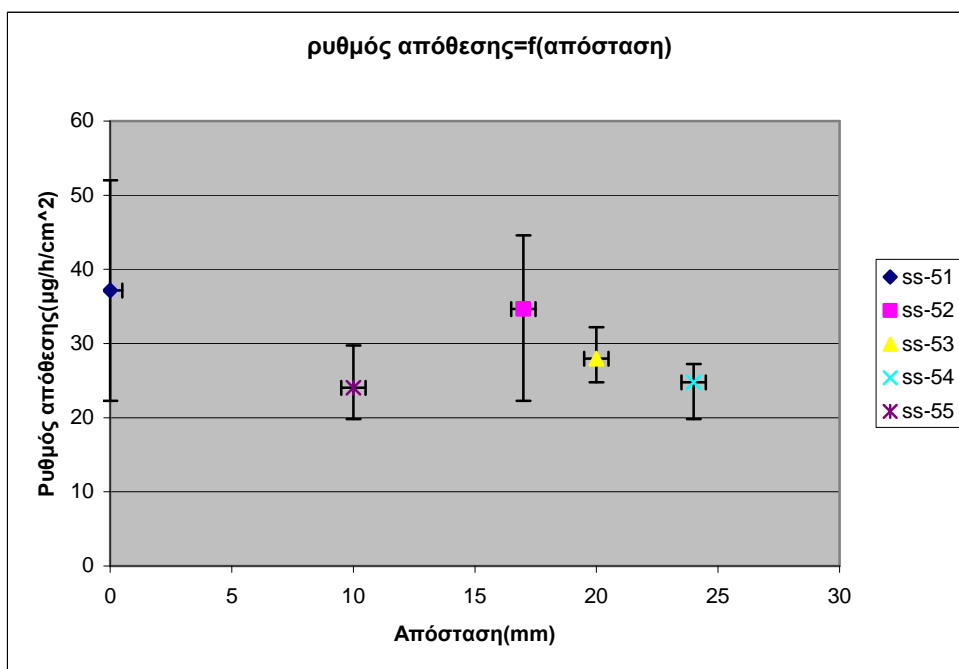


Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα πειράματος 5

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-51	1	0	0.27758	0.27773	15x 10 <sup>-5</sup>	150	37.15	2.72
ss-52	1	17	0.292003	0.292143	14x10 <sup>-5</sup>	140	34.673	
ss-53	1	20	0.28304	0.283153	11.3x10 <sup>-5</sup>	113	27.986	
ss-54	1	24	0.30178	0.30188	10x10 <sup>-5</sup>	100	24.766	
ss-55	1	10	0.273133	0.27323	9.7x10 <sup>-5</sup>	97	24.023	
Si-51	1.5	16	0.132697	0.132833	13.6x10 <sup>-5</sup>	90.67	22.456	3.82
Si-52	1.5	19	0.13200	0.132153	15.3x10 <sup>-5</sup>	102	25.262	



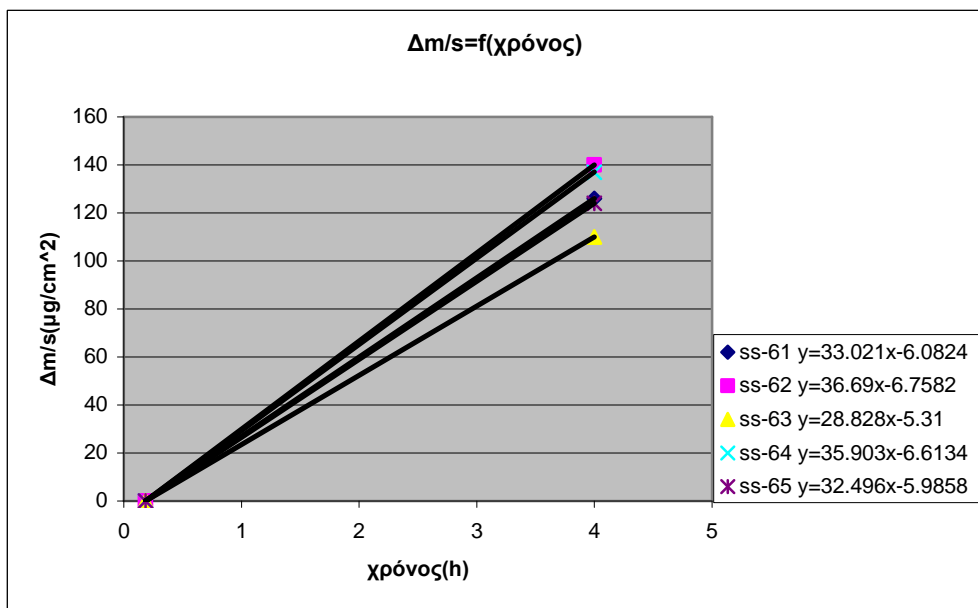
Διάγραμμα 6.9: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



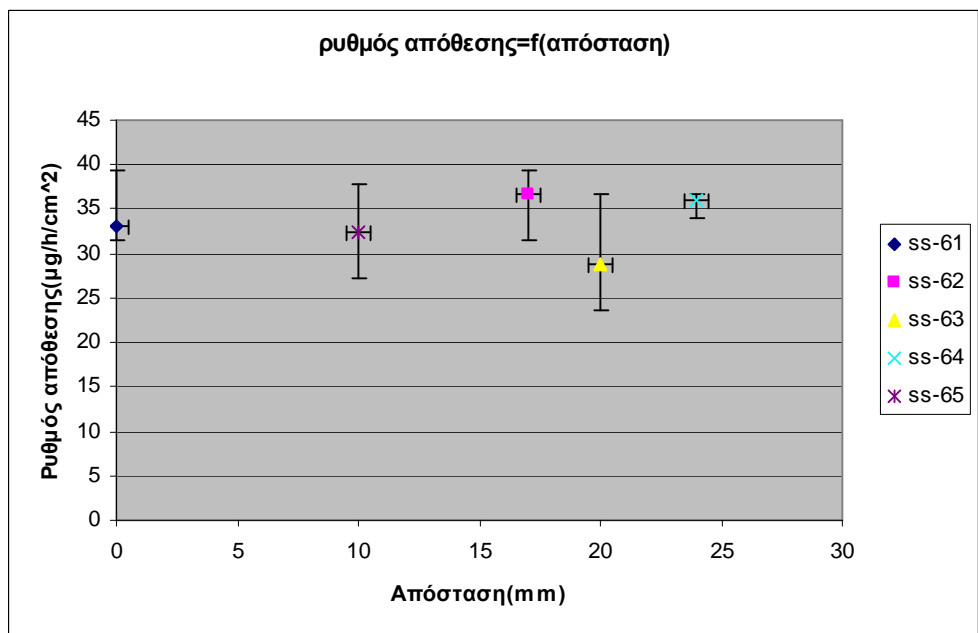
Διάγραμμα 6.10: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 5<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα πειράματος 6

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-61	1	0	0.267227	0.267353	12.6x10 <sup>-5</sup>	126	33.021	11.05
ss-62	1	17	0.29193	0.29207	14x10 <sup>-5</sup>	140	36.69	
ss-63	1	20	0.13477	0.13488	11x10 <sup>-5</sup>	110	28.828	
ss-64	1	24	0.278033	0.27817	13.7x10 <sup>-5</sup>	137	35.903	
ss-65	1	10	0.276293	0.276417	12.4x10 <sup>-5</sup>	124	32.496	
Si-61	1.5	16	0.132393	0.132583	19x10 <sup>-5</sup>	126.67	31.543	12.45
Si-62	1.5	19	0.13147	0.132162	15x10 <sup>-5</sup>	100	24.902	



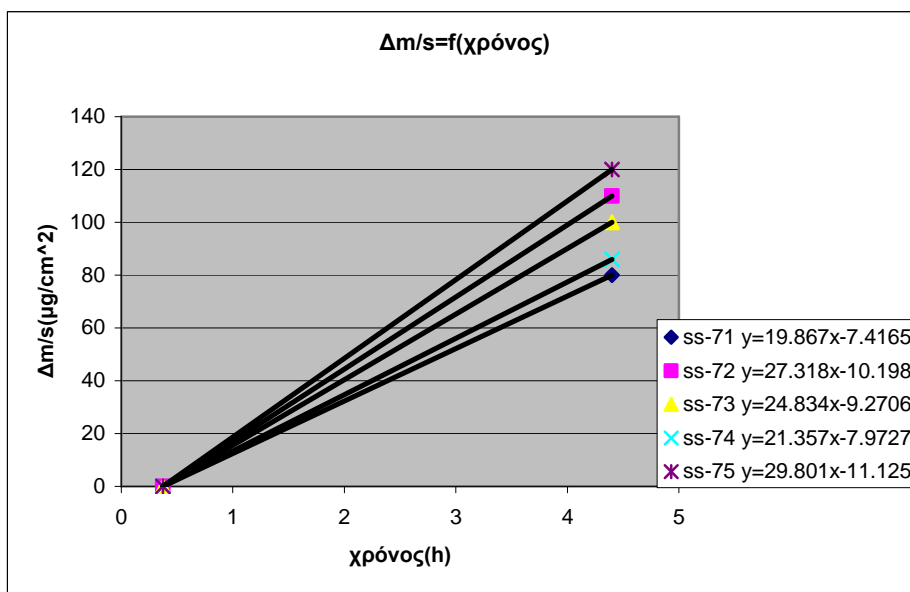
Διάγραμμα 6.11: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



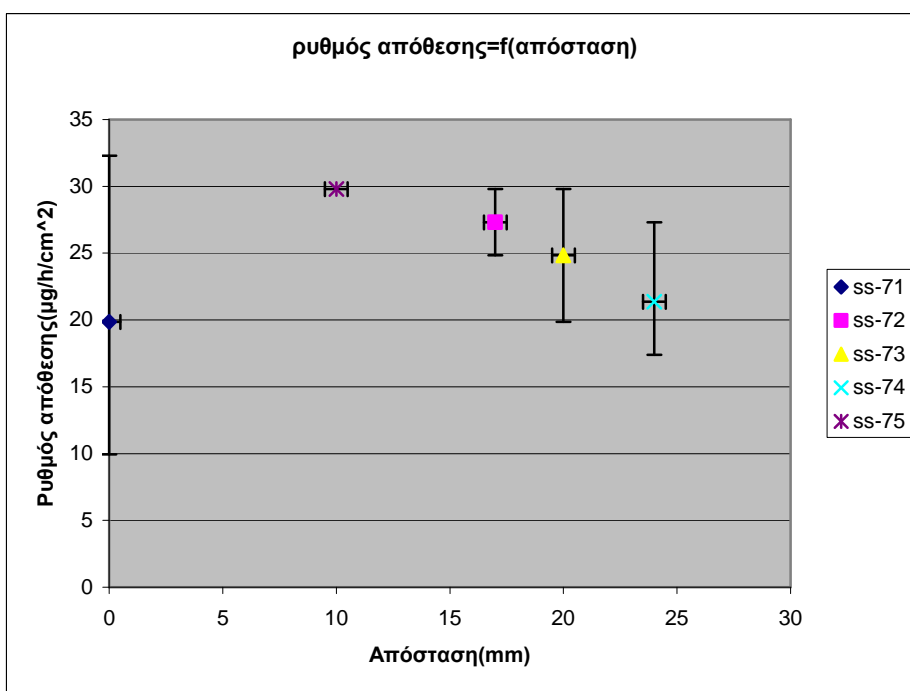
Διάγραμμα 6.12: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 6<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα πειράματος 7

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-71	1	0	0.24918	0.24926	8x10 <sup>-5</sup>	80	19.867	22.4
ss-72	1	17	0.29180	0.29191	11x10 <sup>-5</sup>	110	27.318	
ss-73	1	20	0.299257	0.299357	10x10 <sup>-5</sup>	100	24.834	
ss-74	1	24	0.293107	0.293193	8.6 x10 <sup>-5</sup>	86	21.357	
ss-75	1	10	0.29538	0.29550	12x10 <sup>-5</sup>	120	29.801	
Si-71	1.5	16	0.12794	0.128017	7.7x10 <sup>-5</sup>	51.33	12.747	25.87
Si-72	1.5	19	0.13060	0.13069	9x10 <sup>-5</sup>	60	14.901	



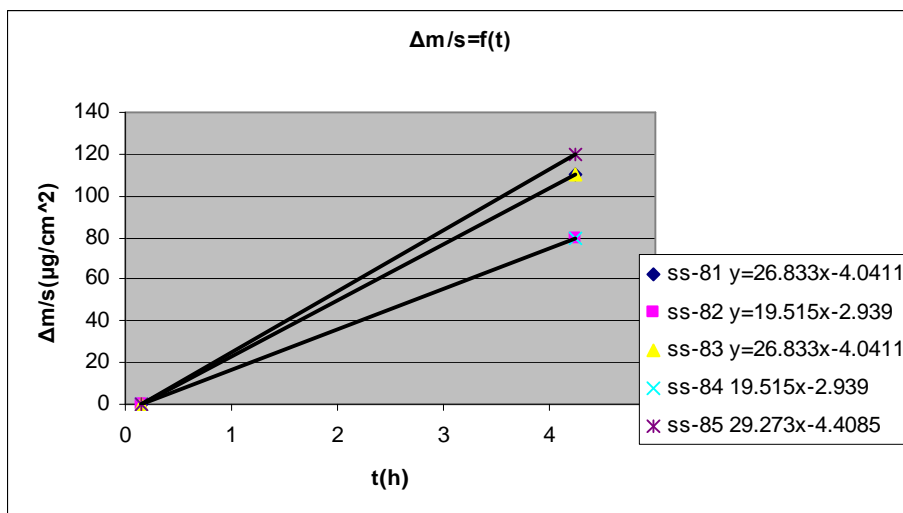
Διάγραμμα 6.13: Χρόνος Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



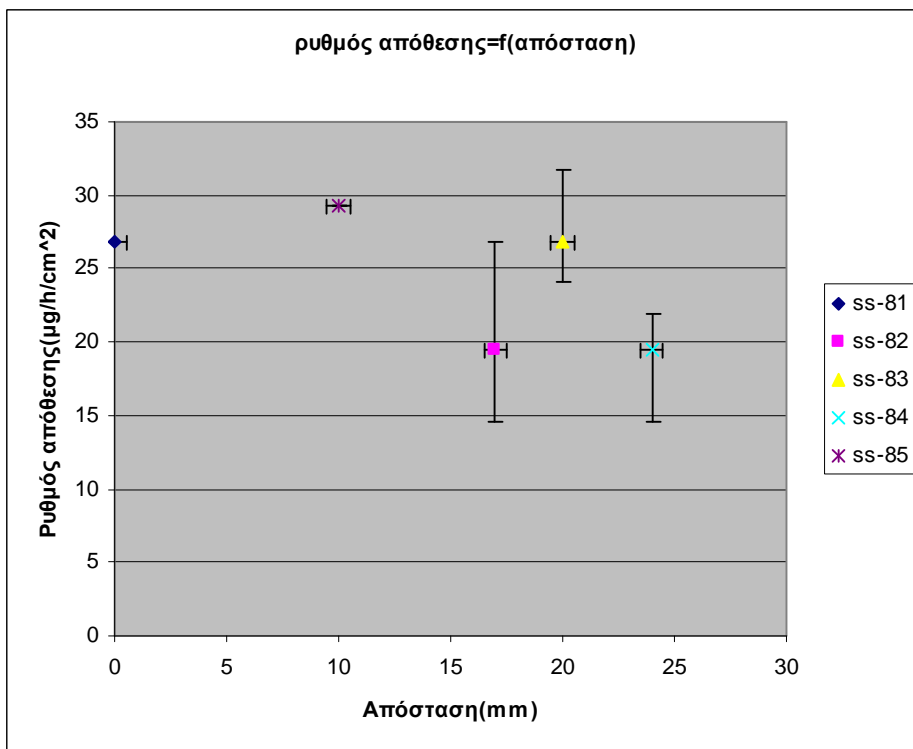
Διάγραμμα 6.14: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 7<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα πειράματος 8

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-81	1	0	0.28591	0.28602	11x10 <sup>-5</sup>	110	26.833	9.03
ss-82	1	17	0.299937	0.300017	8x10 <sup>-5</sup>	80	19.515	
ss-83	1	20	0.294163	0.294273	11x10 <sup>-5</sup>	110	26.833	
ss-84	1	24	0.295617	0.295697	8 x10 <sup>-5</sup>	80	19.515	
ss-85	1	10	0.28739	0.28751	12x10 <sup>-5</sup>	120	29.273	
Si-81	1.5	16	0.13255	0.13268	13x10 <sup>-5</sup>	86.67	21.683	15.17
Si-82	1.5	19	0.132427	0.132513	8.6x10 <sup>-5</sup>	57.33	14.343	



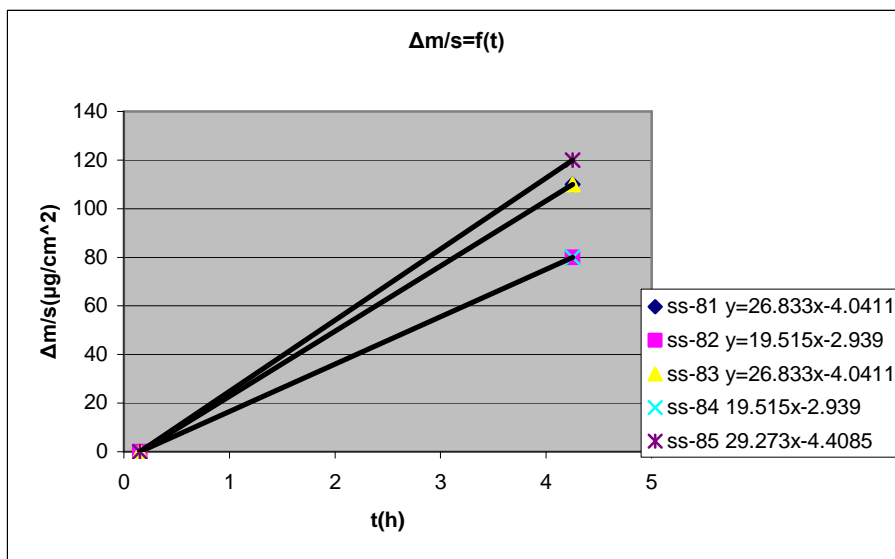
Διάγραμμα 6.15: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



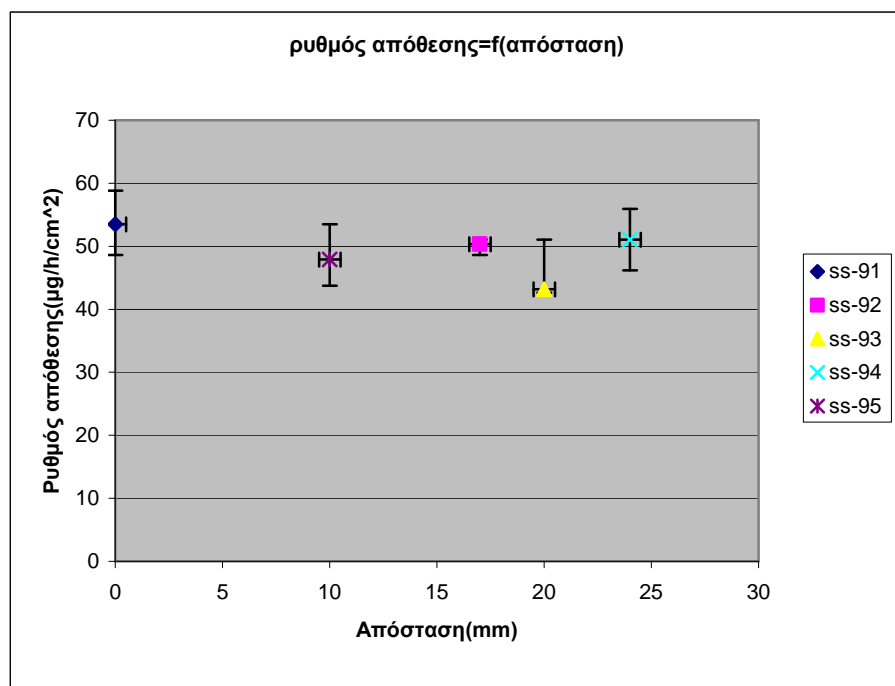
Διάγραμμα 6.16: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 8<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.9: Αποτελέσματα πειράματος 9

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-91	1	0	0.30085	0.30107	22x10 <sup>-5</sup>	220	53.481	8.18
ss-92	1	17	0.27893	0.279137	20.7x10 <sup>-5</sup>	207	50.321	
ss-93	1	20	0.270677	0.27086	18.3x10 <sup>-5</sup>	183	43.197	
ss-94	1	24	0.299357	0.299567	21 x10 <sup>-5</sup>	210	51.05	
ss-95	1	10	0.28867	0.288867	19.7x10 <sup>-5</sup>	197	47.89	
Si-91	1.5	16	0.13232	0.132593	27.3x10 <sup>-5</sup>	182	45.497	14.98
Si-92	1.3	19	0.126987	0.127263	27.6x10 <sup>-5</sup>	212.31	53.074	



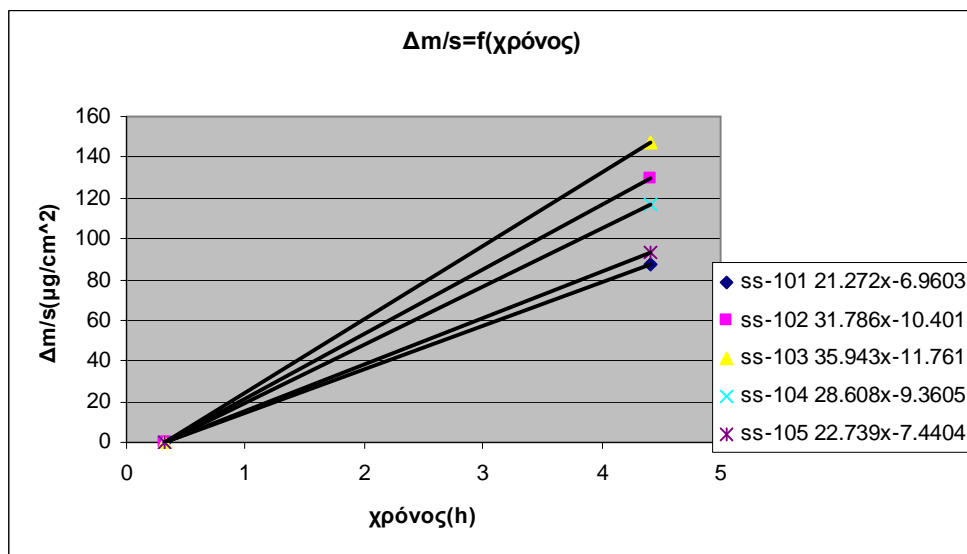
Διάγραμμα 6.17: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



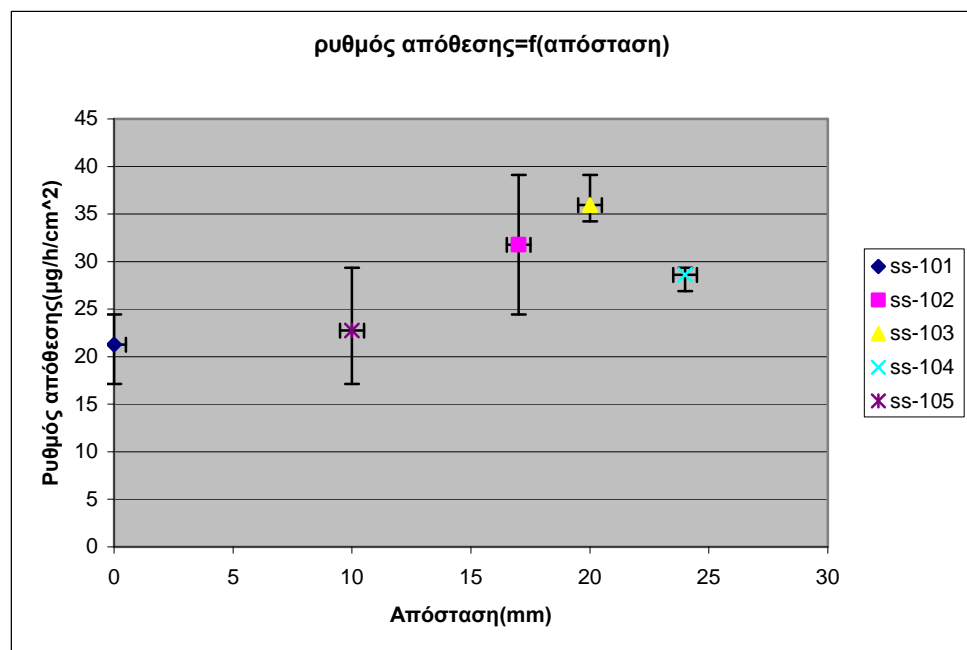
Διάγραμμα 6.18: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 9° πείραμα

Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα πειράματος 10

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-101	1	0	0.29668	0.296767	8.7x10 <sup>-5</sup>	87	21,272	19.63
ss-102	1	17	0.29034	0.29047	13x10 <sup>-5</sup>	130	31,786	
ss-103	1	20	0.296513	0.29666	14.7x10 <sup>-5</sup>	147	35,943	
ss-104	1	24	0.291703	0.29182	11.7x10 <sup>-5</sup>	117	28,608	
ss-105	1	10	0.292497	0.29259	9.3x10 <sup>-5</sup>	93	22,739	
Si-101	1.4	16	0.12186	0.121987	12.7x10 <sup>-5</sup>	90.71	22.594	24.13
Si-102	1.2	19	0.101973	0.102103	13x10 <sup>-5</sup>	108.33	26.983	



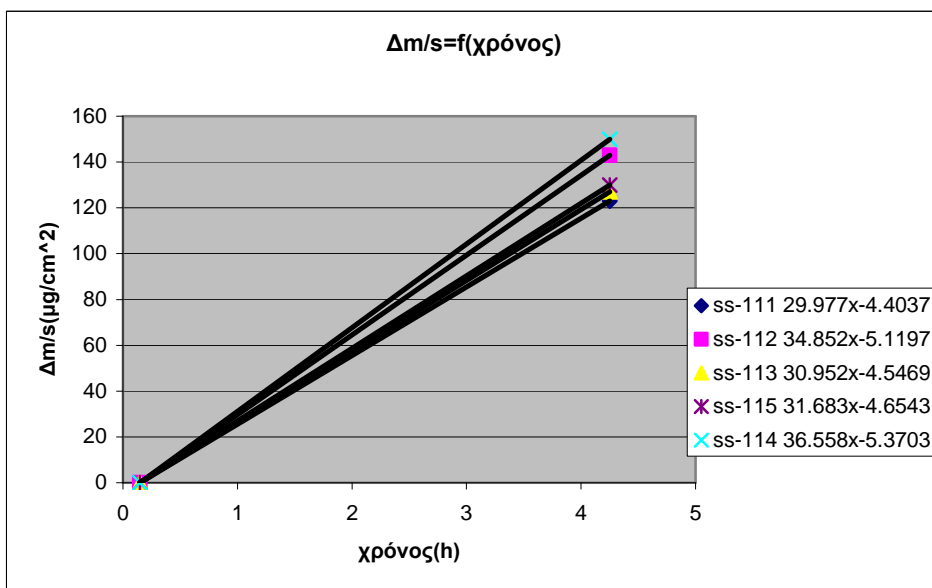
Διάγραμμα 6.19: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



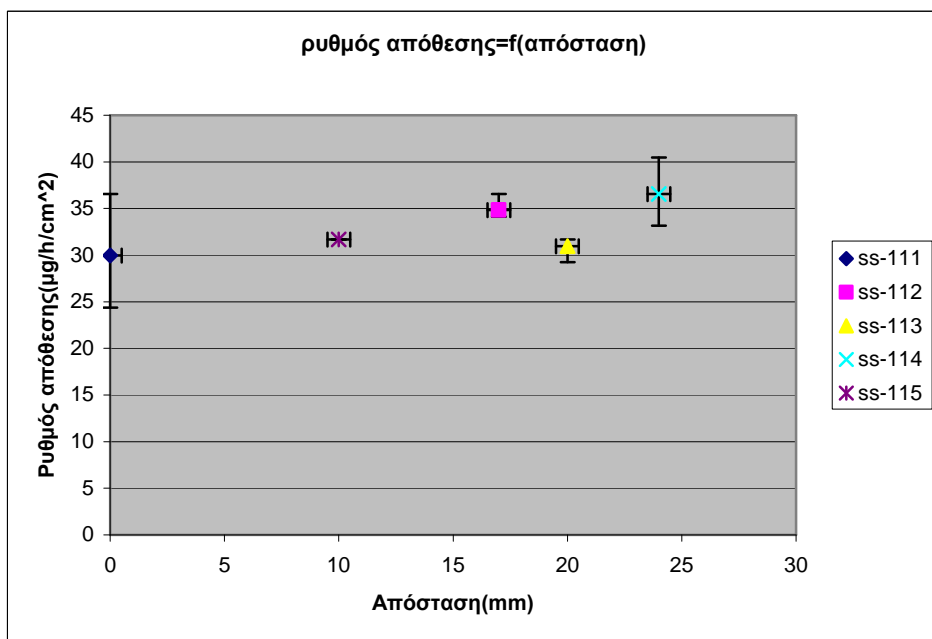
Διάγραμμα 6.20: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 10<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 6.11: Αποτελέσματα πειράματος 11

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-111	1	0	0.26088	0.261003	8.7x10 <sup>-5</sup>	123	29,977	8.82
ss-112	1	17	0.29372	0.293863	13x10 <sup>-5</sup>	143	34,852	
ss-113	1	20	0.28149	0.281617	14.7x10 <sup>-5</sup>	127	30,952	
ss-114	1	24	0.275603	0.275753	11.7x10 <sup>-5</sup>	150	36,558	
ss-115	1	10	0.29370	0.29383	9.3x10 <sup>-5</sup>	130	31,683	
Si-111	1	16	0.08677	0.086933	12.7x10 <sup>-5</sup>	163	39,726	15.03
Si-112	1	19	0.089457	0.08358	13x10 <sup>-5</sup>	123	29,977	



Διάγραμμα 6.21: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 6.22: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 11ο πείραμα

Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα πειράματος 12

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-121	1	0	0.297377	-	-	-	-	21.48
ss-122	1	17	0.301507	-	-	-	-	
ss-123	1	20	0.28649	-	-	-	-	
ss-124	1	24	0.29499	-	-	-	-	
ss-125	1	10	0.30094	-	-	-	-	
Si-121	1	16	0.090363	-	-	-	-	25.05
Si-122	1	19	0.090757	-	-	-	-	

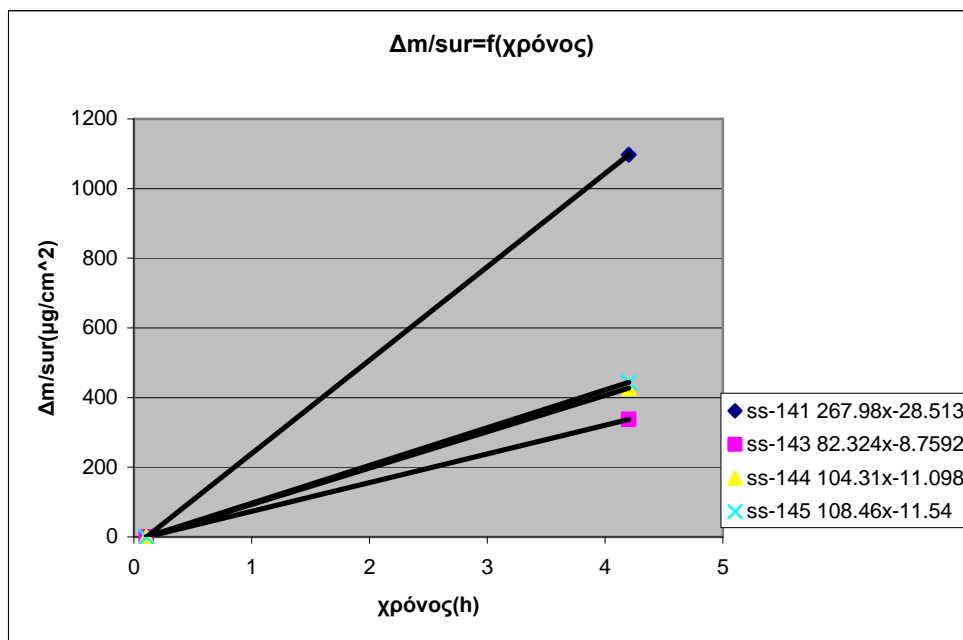
Πίνακας 6.13: Αποτελέσματα πειράματος 13

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-131	1	0	0.280343	-	-	-	-	21.17
ss-132	1	17	0.270673	-	-	-	-	
ss-133	1	20	0.28473	-	-	-	-	
ss-134	1	24	0.292307	-	-	-	-	
ss-135	1	10	0.28301	-	-	-	-	
Si-131	1	16	0.09052	-	-	-	-	25.12
Si-132	1	19	0.090397	-	-	-	-	

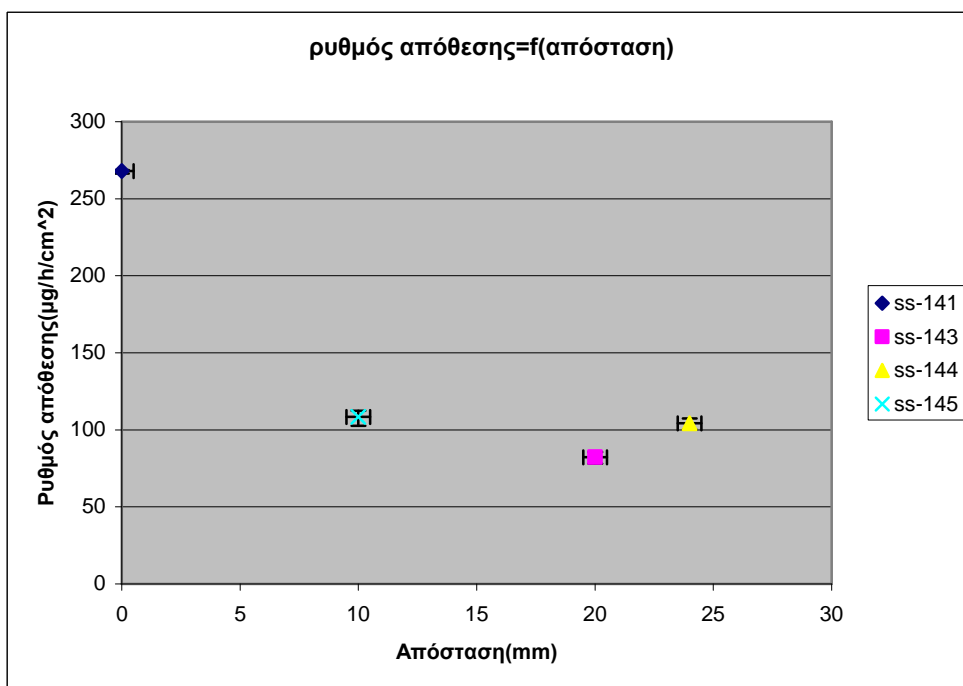


Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα πειράματος 14

	Επιφάνεια υποστρώματος (cm <sup>2</sup> )	Θέση στο φορέα (mm)	Βάρος πριν την απόθεση (g)	Βάρος μετά την απόθεση (g)	Δm(g)	Δm/surface (μg/cm <sup>2</sup> )	Growth rate (μg/h/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος επώασης (min)
ss-141	1	0	0.25767	0.258767	109.7x10 <sup>-5</sup>	1097	267.98	6.38
ss-142	1	17	0.285837	-	-	-	-	
ss-143	1	20	0.200283	0.20062	33.7x10 <sup>-5</sup>	337	82.324	
ss-144	1	24	0.281673	0.28210	42.7x10 <sup>-5</sup>	427	104.31	
ss-145	1	10	0.18673	0.186517	44.4x10 <sup>-5</sup>	444	108.46	
Si-141	1	16	0.08737	0.08763	26x10 <sup>-5</sup>	260	64.709	10.92
Si-142	1	19	0.087437	0.08768	24.3x10 <sup>-5</sup>	243	60.478	

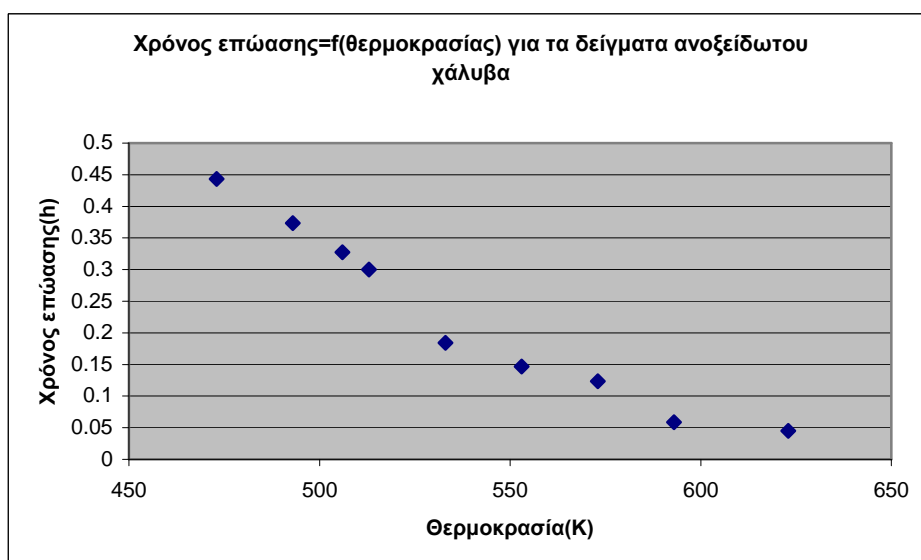


Διάγραμμα 6.23: Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου



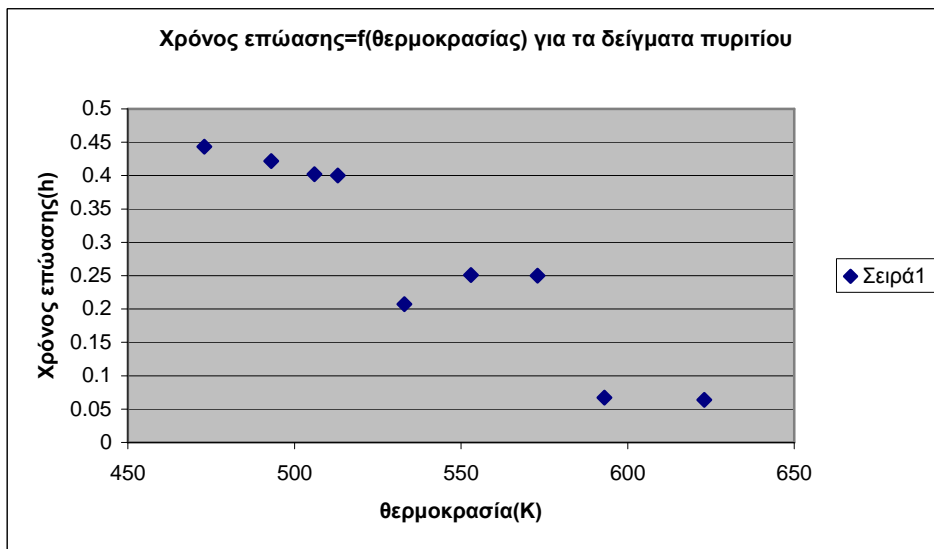
Διάγραμμα 6.24: Ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του φορέα για το 14<sup>ο</sup> πείραμα

Στα διαγράμματα μεταβολής μάζας ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει του χρόνου, απ' τα οποία προκύπτει ο χρόνος επώασης, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα προκύπτοντα πειραματικά σημεία πλησιάζουν την αρχή των αξόνων. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος επώασης μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, κάτι που είναι αναμενόμενο γιατί με την αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνεται η αντίδραση απόθεσης του χαλκού. Η αντίδραση απόθεσης του χαλκού πραγματοποιείται όταν ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, γίνεται πιο εύκολο να ξεπεραστεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα την ταχύτερη έναρξη της πυρήνωσης που οδηγεί στη μείωση του χρόνου επώασης. Η εν λόγω εξάρτηση του χρόνου επώασης για τα δείγματα από ανοξειδωτο χάλυβα απεικονίζεται στο διάγραμμα 6.25.



**Διάγραμμα 6.25:** Η εξάρτηση του χρόνου επώασης από τη θερμοκρασία για τα υποστρώματα από ανοξειδωτο χάλυβα

Αντίθετα για τα δείγματα από πυρίτιο δεν παρατηρείται η αναμενόμενη συμπεριφορά του χρόνου επώασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 6.26: Η εξάρτηση του χρόνου επώασης από τη θερμοκρασία για τα υποστρώματα από πυρίτιο

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι αρχικά (4 πρώτα σημεία αριστερά) ο χρόνος επώασης μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η μείωση αυτή γίνεται ακόμα μεγαλύτερη κατά τη μετάβαση από το τέταρτο στο πέμπτο σημείο (από τους 240°C στους 260°C). Κατά τη μετάβαση όμως στην επόμενη θερμοκρασία(280°C), ο χρόνος επώασης αυξάνει και στη συνέχεια (300°C) παραμένει σταθερός. Στους 320°C μειώνεται και πάλι σημαντικά, ενώ στους 350°C δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη μεταβολή. Στις δύο τελευταίες θερμοκρασίες η ελάχιστη (διάγραμμα 6.25) ή και η ασήμαντη μείωση (διάγραμμα 6.26) του χρόνου επώασης είναι αναμενόμενη, λόγω των αρκετά υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν οι οποίες οδηγούν και στην πραγματοποίηση ανταγωνιστικών, προς την αντίδραση απόθεσης, αντιδράσεων που δεν έχουν διευκρινιστεί. Όσον αφορά τα μη αναμενόμενα σημεία στο διάγραμμα 6.26, υπενθυμίζεται ότι η παρατήρηση για το χρόνο έναρξης της απόθεσης γίνεται δια γυμνού οφθαλμού, κάτι που αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα σφάλματος.

Στα διαγράμματα 6.2, 6.6, 6.8, 6.14, 6.20 παρατηρείται η ίδια τάση συμπεριφοράς του ρυθμού απόθεσης σε συνάρτηση με την απόσταση από το κέντρο του φορέα. Ξεκινώντας από το σημείο 0mm, ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται για τα επόμενα σημεία που βρίσκονται μεταξύ του κέντρου του φορέα και της θέσης στην περιφέρειά του(24mm), ενώ μειώνεται κατά τη μετάβασή του από το τέταρτο σημείο στο πέμπτο που αντιπροσωπεύει τη θέση των 24mm στην άκρη του φορέα. Ακόμα και αν κάποια από τα ενδιάμεσα σημεία δεν παρουσιάζουν ακριβώς αυτή τη

συμπεριφορά, εντούτοις η τάση του ρυθμού απόθεσης είναι αυτή που περιγράφηκε για την ομάδα αυτών των διαγραμμάτων. Παραπλήσια τάση, με μικρότερη όμως κλίση, παρατηρείται και στο διάγραμμα 6.10, με τη διαφορά όμως ότι μετά το πρώτο πειραματικό σημείο παρατηρείται άμεση μείωση του ρυθμού απόθεσης στις υπόλοιπες θέσεις υποστρωμάτων πάνω στο φορέα.

Αντίθετα στα διαγράμματα 6.4, 6.12 και 6.22 διαπιστώνεται μια σταθερότητα στη μεταβολή του ρυθμού απόθεσης σε συνάρτηση με την απόσταση από το κέντρο του φορέα. Μπορεί κάποια σημεία να παρεκκλίνουν της καμπύλης τάσης είτε προς τα πάνω (διαγράμματα 6.4 και 6.20) είτε προς τα κάτω (διάγραμμα 6.12), όμως η γενικότερη αίσθηση που δίνεται από αυτά είναι πως ο ρυθμός απόθεσης χαλκού δε μεταβάλλεται σημαντικά καθώς κινούμαστε πάνω στο φορέα από το κέντρο του προς την περιφέρειά του.

Ανάμεσα στις δύο ομάδες διαγραμμάτων που διαχωρίζονται ανάλογα με την τάση του ρυθμού απόθεσης κατά μήκος του φορέα η ειδοποιός διαφορά είναι ότι τα διαγράμματα της δεύτερης ομάδας (θερμοκρασίες 300, 260 και 280°C) ανήκουν στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι τα φαινόμενα μεταφοράς, ενώ τα διαγράμματα 6.8, 6.14 και 6.20 (θερμοκρασίες 200, 220 και 233°C) της πρώτης ομάδας ανήκουν στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση. Η θερμοκρασία των 240°C (διάγραμμα 6.2) είναι η μεταβατική μεταξύ των δύο περιοχών οπότε η συμπεριφορά του ρυθμού απόθεσης σε σχέση με την απόσταση από το κέντρο του φορέα κρίνεται λογική. Οι δύο εναπομείνουσες θερμοκρασίες των 320 και 350°C (διαγράμματα 6.6 και 6.10) ανήκουν στην περιοχή που ελέγχεται από τη διάχυση, παρουσιάζουν όμως ρυθμούς απόθεσης παραπλήσιους με αυτούς στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση.

Το πείραμα 14 πραγματοποιήθηκε χωρίς τη χρήση του καταϊωνιστήρα, γιατί το υπολογιστικό μοντέλο (βλ. 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο) αναπτύσσεται με τη χρήση αντιδραστήρα δύο διαστάσεων, ο οποίος δεν έχει τον καταϊωνιστήρα. Επιδιώκεται μέσω αυτού του πειράματος και του αναπτυσσόμενου υπολογιστικού μοντέλου μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Αναφορικά με το πείραμα 14 διαπιστώνονται τα εξής:

1. Συγκρινόμενο με το πείραμα 11 που πραγματοποιείται στην ίδια θερμοκρασία αλλά με τη χρήση καταϊωνιστήρα, το πείραμα 14 δίνει πολύ μεγαλύτερες τιμές ρυθμού απόθεσης και σ' αυτό η απόθεση ξεκινάει περίπου 2.30 λεπτά νωρίτερα.
2. Σε αντίθεση με τα διαγράμματα ρυθμού απόθεσης συναρτήσεως της απόστασης από το κέντρο του φορέα των υπόλοιπων πειραμάτων, στο αντίστοιχο διάγραμμα του πειράματος 14 παρατηρείται μεγάλη μείωση καθώς

κινούμαστε από το κέντρο του φορέα προς την περιφέρειά του. Αυτό είναι λογικό γιατί χωρίς τον καταιωνιστήρα δεν υπάρχει ομοιομορφία στην κατανομή της ροής κατά μήκος του φορέα και η μεγαλύτερη ποσότητα της προδρόμου ενώσεως αντιδρά και αποτίθεται στις θέσεις κοντά στο κέντρο.

3. Απόρροια του παραπάνω γεγονότος αποτελεί ο αυξημένος ρυθμός απόθεσης χαλκού που παρατηρείται στο υπόστρωμα που βρίσκεται στο κέντρο του φορέα ακριβώς κάτω από την είσοδο των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.
4. Η πραγματοποίηση του πειράματος χωρίς καταιωνιστήρα στην περιοχή που ελέγχεται απ' την αντίδραση, η οποία δεν κατέστη δυνατή λόγω του προβλήματος που επισημάνθηκε στην Παράγραφο 2.6., σε συνδυασμό με το πείραμα 14 και την ανάπτυξη του υπολογιστικού μοντέλου θα μπορούσε να αποσαφηνίσει περισσότερα σημεία όσον αφορά την κινητική απόθεσης.

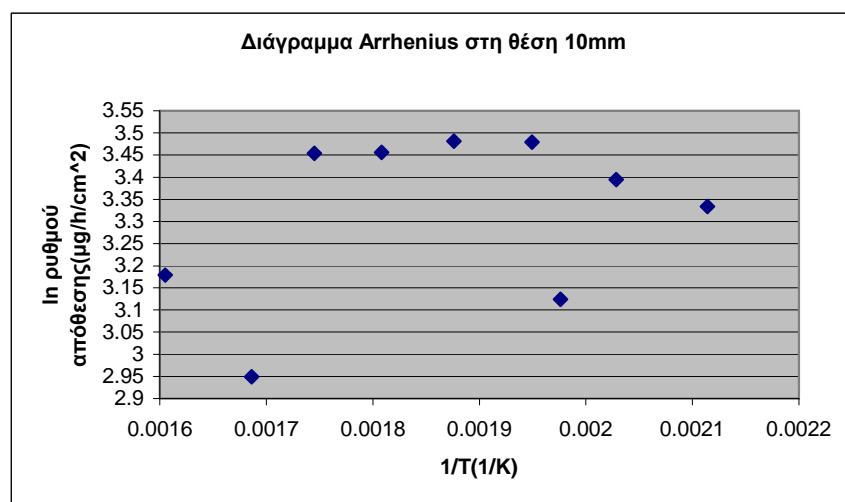
## **6.2. Προσέγγιση της κινητικής της XAA**

Ο τελικός σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η προσέγγιση της κινητικής της απόθεσης του χαλκού. Η προσέγγιση της κινητικής γίνεται βάση του διαγράμματος Arrhenius το οποίο μας δίνει τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ).

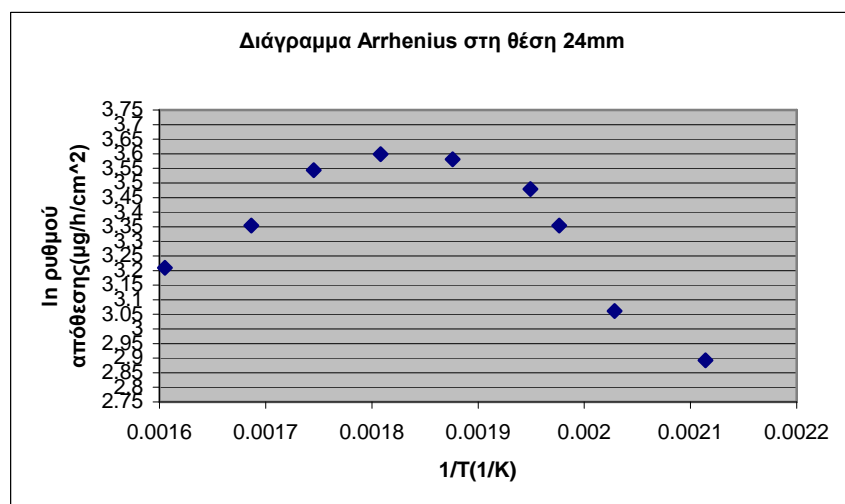
Τα αποτελέσματα τα οποία συνελέγησαν από τα πειράματα για την απόθεση χαλκού πάνω σε υποστρώματα πυριτίου δεν βοήθησαν στη δημιουργία διαγράμματος Arrhenius από το οποίο θα εξαγονται ασφαλή συμπεράσματα. Από τα πειράματα απόθεσης χαλκού στα δείγματα από ανοξείδωτο χάλυβα κατάλληλα αποτελέσματα για την κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius έδωσαν μόνο τα δείγματα που βρίσκονταν στις θέσεις 10 και 24mm από το κέντρο του φορέα. Με τα αποτελέσματα που έδωσε η απόθεση τα δείγματα που ήταν τοποθετημένα στις υπόλοιπες θέσεις του φορέα που αναφέρονται στους πίνακες παραπάνω, επιχειρήθηκε να κατασκευαστούν τα εν λόγω διαγράμματα, χωρίς επιτυχία όμως.

Μια πιθανή εξήγηση για την κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius από ανοξείδωτο χάλυβα αλλά όχι και από πυρίτιο βασίζεται στη διαφορετική δομή της επιφάνειας του κάθε υλικού και στο διαφορετικό τρόπο που αποτίθεται και προσκολλάται σ' αυτές ο χαλκός. Την υπόθεση αυτή ενισχύει και ο παρατηρούμενος χρόνος επώασης στις δύο διαφορετικές επιφάνειες, ο οποίος όπως φαίνεται και στους παραπάνω πίνακες είναι αρκετά μικρότερος για τα υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα ευνοώντας έτσι την ταχύτερη έναρξη της απόθεσης πάνω σε αυτά. Επίσης σημαντικό ρόλο ενδέχεται να παίζει και το γεγονός ότι τα δύο υποστρώματα του πυριτίου τοποθετούνται σε κάθε πείραμα σε θέσεις διαφορετικές από αυτά του ανοξείδωτου χάλυβα που έδωσαν τα διαγράμματα Arrhenius.

Όσον αφορά στους λόγους που δεν κατέστη δυνατή η κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius, απ' όλες τις θέσεις δειγμάτων ανοξειδωτου χάλυβα, αυτοί έχουν να κάνουν κυρίως με πειραματικά σφάλματα. Κατά τη λείανση της επιφάνειάς τους μπορεί σε όλες τις περιπτώσεις να επετεύχθη η επιφάνεια καθρέπτη, δεν εξασφαλιζόταν όμως ότι οι αυλακώσεις στην επιφάνεια ήταν της ίδιας μορφής ή του ίδιου βάθους για όλα τα δείγματα, γεγονός που οδηγεί σε διαφορετική δομή επιφάνειας για τα δείγματα απ' το ίδιο υλικό. Ακόμα η επιφάνεια των ίδιων αυτών υποστρωμάτων δεν είναι βέβαιο ότι είναι το ίδιο καθαρή για όλα. Τέλος όπως και στην περίπτωση υποστρωμάτων κατασκευασμένων από διαφορετικό υλικό σημαντικό ρόλο ενδέχεται να έχει και η τοποθέτηση των δειγμάτων σε διαφορετικές θέσεις πάνω στο φορέα. Στα σχήματα 6.27 και 6.28 παρατίθενται τα δύο διαγράμματα Arrhenius.



Σχήμα 6.27: Το διάγραμμα Arrhenius για τα ss υποστρώματα με απόσταση 10mm από το κέντρο του φορέα



Σχήμα 6.28: Το διάγραμμα Arrhenius για τα ss υποστρώματα με απόσταση 24mm από το κέντρο του φορέα

Στο σχήμα 6.27, αν εξαιρεθεί το τρίτο σημείο από δεξιά κοντά στα 0.002(233°C), διακρίνουμε τρεις περιοχές: αυτή στο δεξιό μέρος όπου ελέγχον στάδια της απόθεσης είναι η αντίδραση (reaction limited regime), αυτή στο κέντρο όπου ο ρυθμός απόθεσης πρακτικά δε μεταβάλλεται σχηματίζοντας πλατώ, που αποτελεί την περιοχή που ελέγχεται από τη διάχυση (diffusion limited regime) και αυτή στα αριστερά με τα δύο σημεία, στην οποία ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται σε σημείο που να γίνεται παραπλήσιος με αυτόν στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση. Σ' αυτή την περιοχή γίνεται η υπόθεση ότι εκτός από τα φαινόμενα διάχυσης που αποτελούν το ελέγχον στάδιο της διεργασίας πιθανώς να πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις ανταγωνιστικές προς την κυρίως αντίδραση απόθεσης που μειώνουν το ποσοστό της πρόδρομης ένωσης που φτάνει στο φορέα ή ακόμα και αντιδράσεις διάσπασης της πρόδρομου ενώσεως που οδηγούν στο ίδιο αποτέλεσμα [14].

Στο διάγραμμα 6.28 οι περιοχές που περιγράφηκαν διαχωρίζονται καλύτερα και γι' αυτό μέσω του συγκεκριμένου διαγράμματος γίνεται η προσέγγιση της ενέργειας ενεργοποίησης. Από την κλίση που παρουσιάζει η καμπύλη στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση, η ενέργεια ενεργοποίησης εκτιμάται στα  $6.6 \times 10^4$  J/mol.

### **6.3. Αποτελέσματα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης**

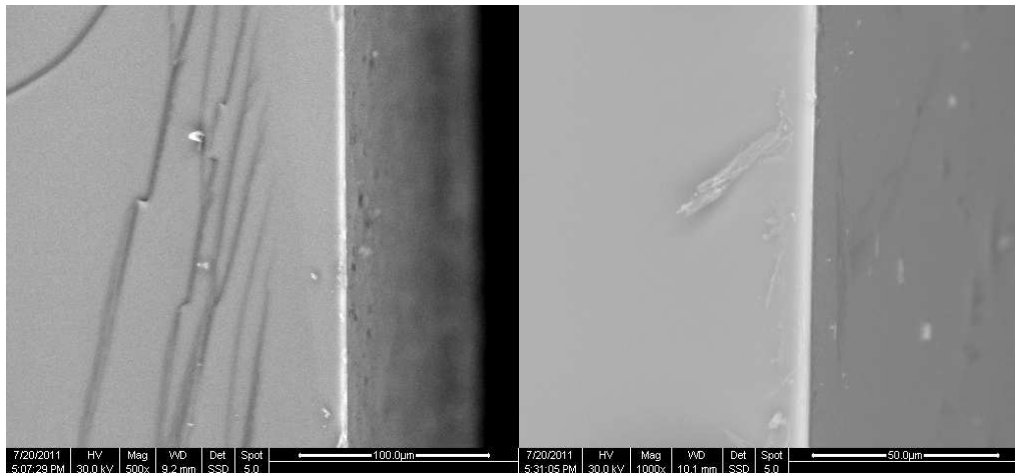
Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης επιχειρήθηκε μια δεύτερη προσέγγιση του ρυθμού απόθεσης χαλκού πάνω στην επιφάνεια των υποστρωμάτων, μέσω μέτρησης του πάχους του υμενίου του χαλκού. Η μέτρηση του πάχους έγινε προσεγγιστικά με τη χρήση χάρακα και αναγωγή των μετρήσεων στην κλίμακα των μικρομέτρων(μm).

Η μέτρηση του θεωρητικού πάχους των δειγμάτων, έγινε μέσω της διαφοράς βάρους που καταγράφεται πριν και μετά το πείραμα από τις ζυγίσεις και με τη βοήθεια του τύπου:

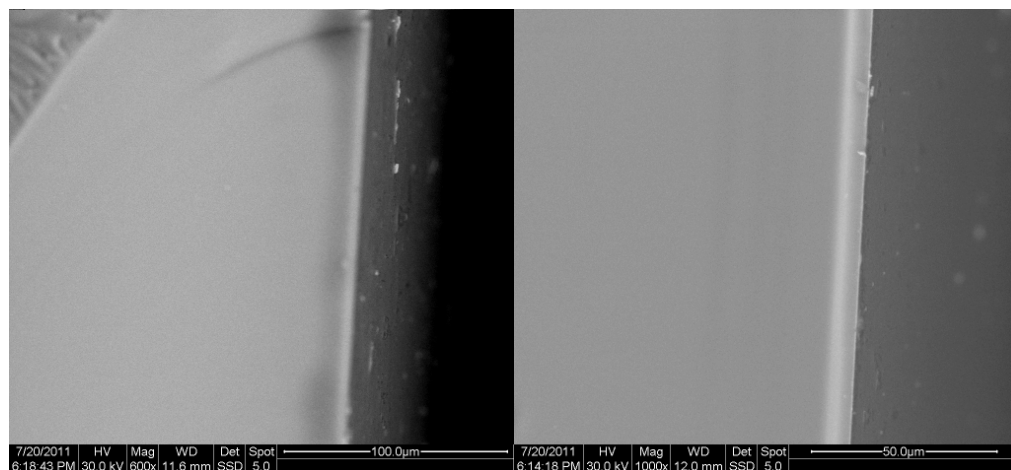
$$\text{πάχος} = \frac{\Delta m_{\text{substrate}}}{\rho A} \quad [\mu\text{m}] \quad (6.1)$$

όπου  $\Delta m_{\text{substrate}}$  είναι η διαφορά βάρους στην επιφάνεια πριν και μετά την απόθεση,  $\rho$  η πυκνότητα του στερεού χαλκού και  $A$  η επιφάνεια του υποστρώματος. Οι μονάδες έχουν μετατραπεί σε (μm) για τη σύγκρισή τους με τις τιμές που προκύπτουν από τη μέτρηση του πάχους στο SEM.

Παρατίθενται οι φωτογραφίες από το SEM μόνο για τις περιπτώσεις που το υμένιο του χαλκού είναι ευδιάκριτο στις φωτογραφίες του SEM.



**Εικόνα 6.29:** Φωτογραφίες SEM, στα αριστερά για το Si-32 στους 320°C και στα δεξιά για το Si-52 στους 350°C



**Εικόνα 6.30:** Φωτογραφίες SEM, στα αριστερά για το Si-72 στους 220°C και στα δεξιά για το Si-102 στους 233°C

Έγινε μέτρηση στο SEM για την προσέγγιση του ρυθμού απόθεσης υμενίου χαλκού αλλά προέκυψαν σημαντικές διαφορές με το ρυθμό που μετράται μέσω του βάρους του υποστρώματος πριν και μετά το πείραμα. Οι διαφορές αυτές δεν έχουν ακόμα εξηγηθεί και για καλύτερη προσέγγιση του ρυθμού απόθεσης θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν ειδικές τεχνικές, όπως η ελλειψομετρία.



## Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα υπολογιστικής ανάλυσης

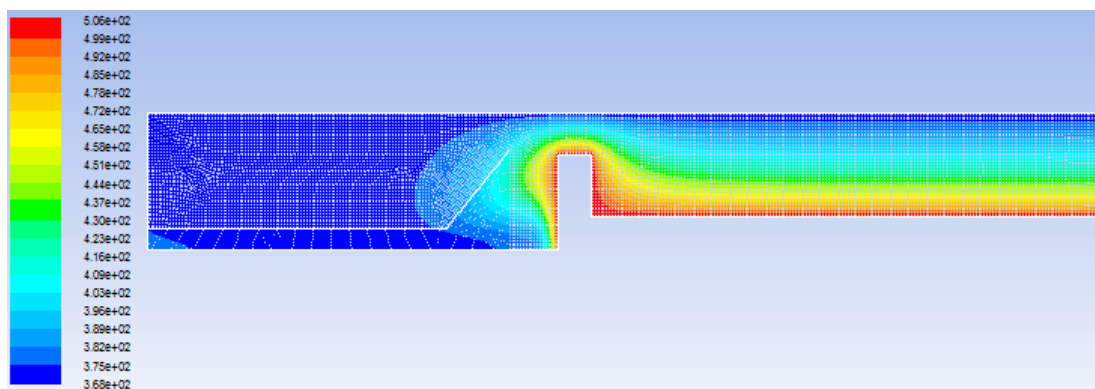
### 7.1. Γενικά

Η επίλυση του προβλήματος πραγματοποιήθηκε στον Dell Inspiron 1564 με επεξεργαστή Intel Core i3 CPU M330 στα 2.13GHz ο καθένας και με μνήμη RAM 3Gb. Τα τρεξίματα πραγματοποιήθηκαν τόσο σε περιβάλλον windows όσο και σε linux. Το υπολογιστικό μέγεθος του προβλήματος είναι 11805 κελιά ,όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 6. Ο υπολογιστικός χρόνος ανάλογα με την περίπτωση που εξεταζόταν κυμαινόταν από 4h και 30min έως 7h και 30min.

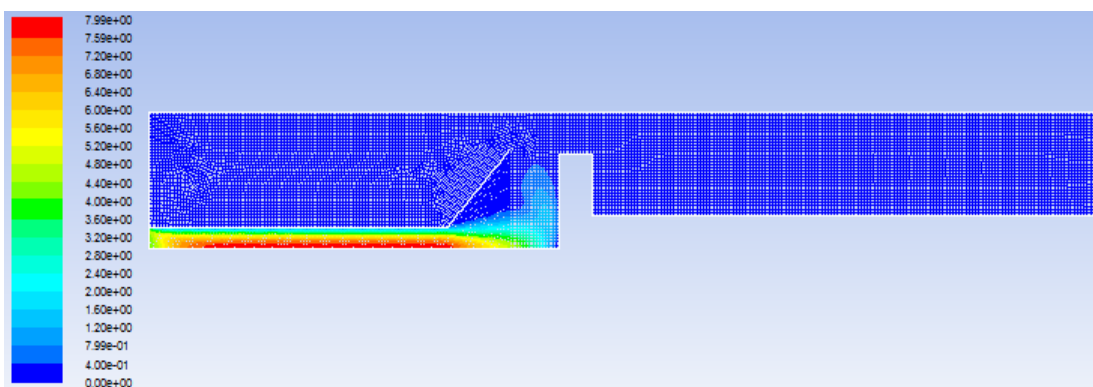
### 7.2. Παρουσίαση αποτελεσμάτων μοντέλου

#### I. Χαλκός

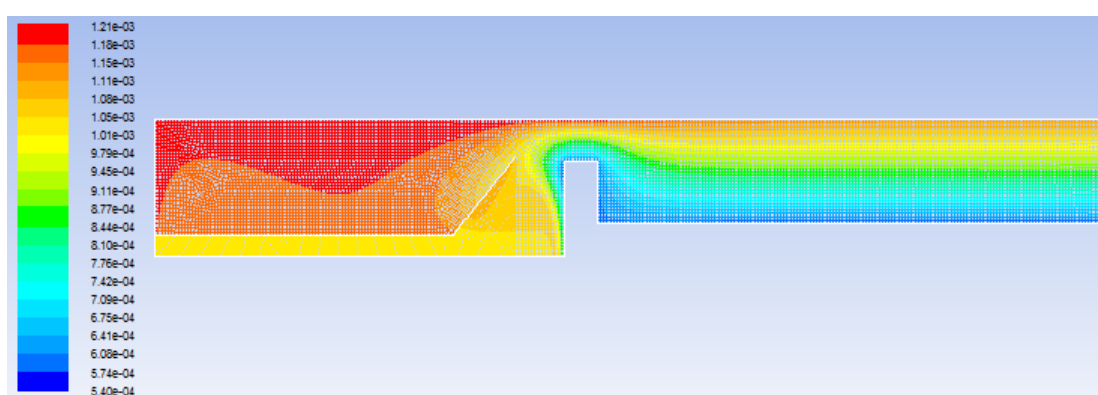
Σε όλες τις προσομοιώσεις χρησιμοποιείται το ίδιο μοντέλο αντιδραστήρα με τις ίδιες συνοριακές συνθήκες, εκτός της θερμοκρασίας του υποστρώματος, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία προσομοιώνεται το πείραμα απόθεσης. Διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος δίνουν διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ στον αντιδραστήρα καθώς και διαφορετικές κατανομές ταχύτητας, μοριακών κλασμάτων ή κλασμάτων μάζας. Στα σχήματα 7.1 έως 7.4 εμφανίζονται κατά σειρά το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα, η κατανομή της ταχύτητας μέσα σε αυτόν και η κατανομή του κλάσματος μάζας της πρόδρομης ένωσης αλλά και του αερίου προϊόντος που δίνει η αντίδρασή της με το υδρογόνο, για θερμοκρασία υποστρώματος ίση με 233°C.



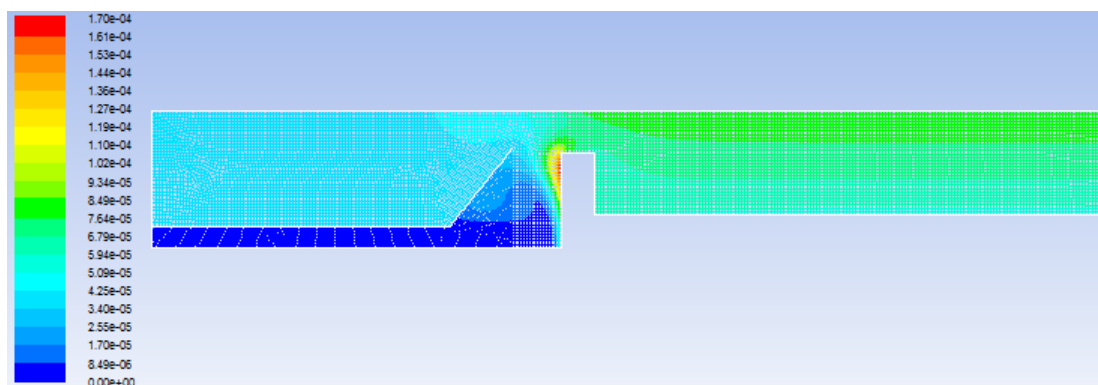
Σχήμα 7.1: Το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία υποστρώματος 233°C



Σχήμα 7.2: το πεδίο ταχύτητας σε θερμοκρασία υποστρώματος 233°C

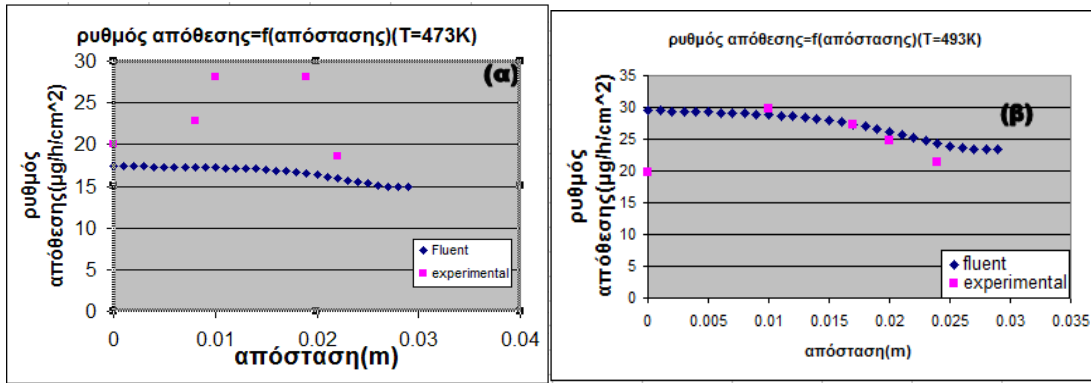


Σχήμα 7.3: Κατανομή του κλάσματος μάζας του Cu(AMD) στον αντιδραστήρα, σε θερμοκρασία 233°C

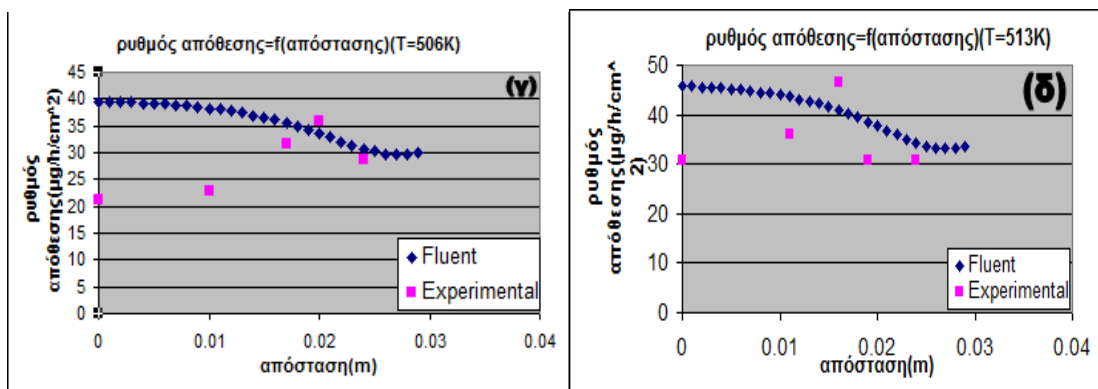


Σχήμα 7.4: Κατανομή του κλάσματος μάζας του αερίου προϊόντος της αντίδρασης στον αντιδραστήρα, σε θερμοκρασία 233°C

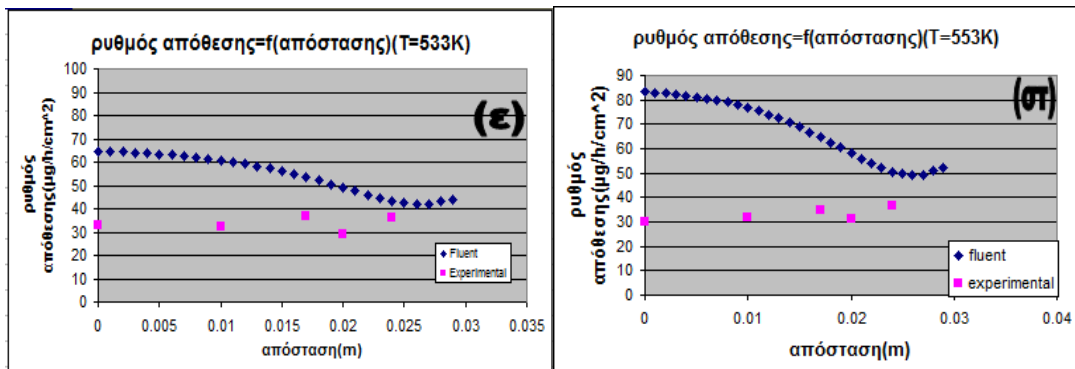
Υπολογίζεται ο ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της θέσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, για όλες τις θερμοκρασίες υποστρώματος, και συγκρίνεται με τις αντίστοιχες τιμές ρυθμού απόθεσης που παρουσιάστηκαν στο πειραματικό μέρος.



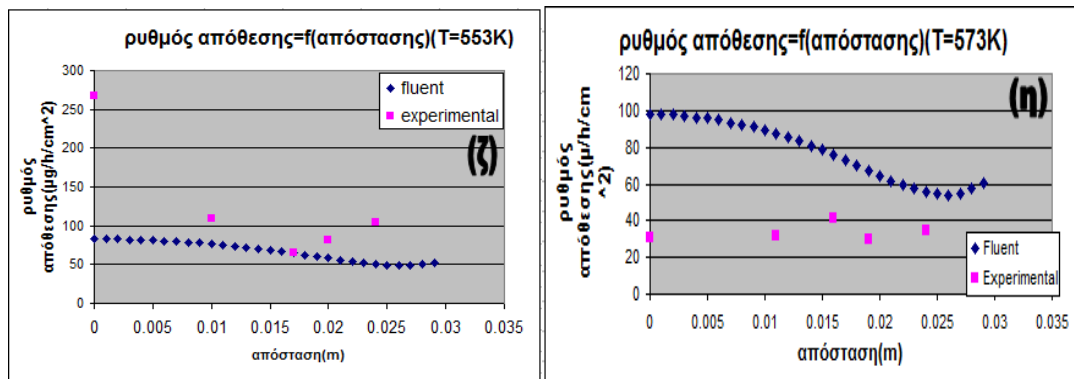
Σχήμα 7.5: Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο φορέα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (α) $T=473\text{K}$  και (β) $T=493\text{K}$ .



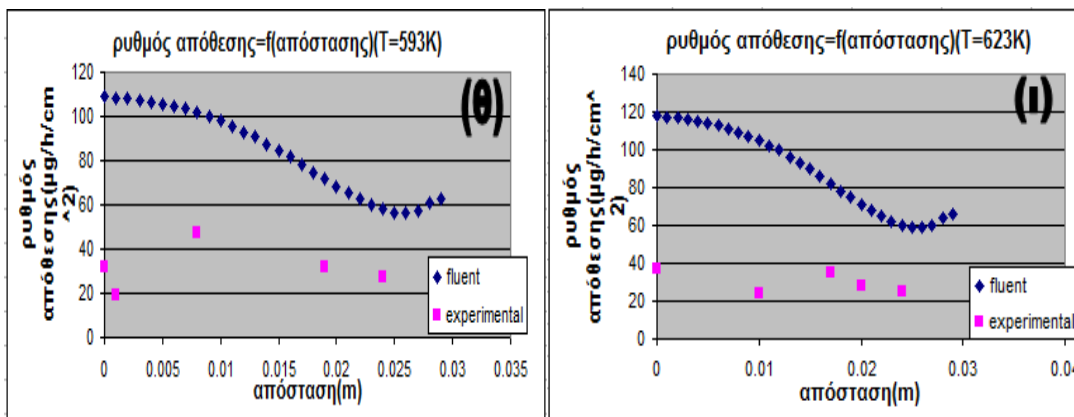
Σχήμα 7.6: Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο φορέα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (γ) $T=506\text{K}$  και (δ) $T=513\text{K}$ .



Σχήμα 7.6: Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο φορέα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (ε) $T=533\text{K}$  και (στ) $T=553\text{K}$ , για την περίπτωση πειράματος με καταιωνιστήρα.



Σχήμα 7.7: Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο φορέα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (ζ)T=553K, για την περίπτωση πειράματος χωρίς καταιωνιστήρα και (η)T=573K.



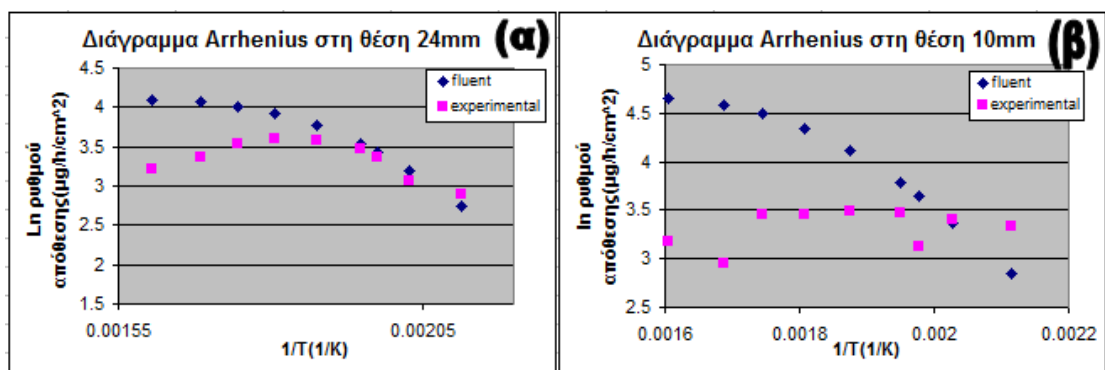
Σχήμα 7.8: Ρυθμός απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο φορέα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (θ)T=593K και (δ)T=623K.

Σκοπός της κατασκευής των παραπάνω διαγραμμάτων ήταν να γίνει μια προσέγγιση στην κινητική της αντίδρασης του Cu(AMD) προς την απόθεση χαλκού, μέσω του προσδιορισμού του προεκθετικού παράγοντα  $k_0$  και σύμφωνα με τη σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Για το σκοπό αυτό οι πρώτες προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών όπου ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η αντίδραση. Όπως φαίνεται από τα σχήματα (α), (β), (γ) που ανήκουν σ' αυτή την περιοχή, η συμφωνία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα υπολογιστικά είναι σχετικά ικανοποιητική, με την απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών να ανέρχεται σε ποσοστό 4.2% ή και μικρότερο. Η τιμή του προεκθετικού παράγοντα  $k_0$  που χρησιμοποιήθηκε για τη πειραμάτων και υπολογιστικών προσομοιώσεων σε αυτά τα σχήματα είναι  $1.33 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  και χρησιμοποιήθηκε και στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες που ανήκουν στην περιοχή που ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από τη διάχυση. Στη θερμοκρασία που αποτελεί τη μετάβαση

από τη μία περιοχή στην άλλη (δ) αλλά και στη θερμοκρασία των 260°C[(ε), ελέγχον στάδιο η διάχυση], η χρήση αυτής της τιμής προεκθετικού δίνει ρυθμό απόθεσης με σχετικά καλή ακρίβεια σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες της περιοχής που ελέγχον στάδιο αποτελεί η διάχυση[(στ), (η), (θ), (ι)] η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών μεγαλώνει αισθητά. Στο διάγραμμα (ζ) παρατηρείται απόκλιση πειραματικών και υπολογιστικών σε ποσοστό 30%(δε λαμβάνεται υπόψη το πειραματικό σημείο σε απόσταση 0), παρ' όλο που η θερμοκρασία είναι 280°C, δηλαδή βρισκόμαστε στην περιοχή όπου ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από τη διάχυση. Αυτό συμβαίνει γιατί το συγκεκριμένο πείραμα έχει πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση του καταωνιστήρα, όπως ακριβώς είναι σχεδιασμένος και ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αρκετά καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται στις υπόλοιπες θερμοκρασίες της περιοχής[όπως και σε όλα τα διαγράμματα πλην του σχήματος (ζ)], όπου τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν με τη χρήση του καταωνιστήρα, ενώ τα υπολογιστικά χωρίς τη χρήση αυτού.

Οι θερμοκρασίες που σχετίζονται με την περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η αντίδραση, προσεγγίζουν καλύτερα την πειραματική διεργασία απόθεσης χαλκού γιατί σ' αυτή την περιοχή τα φαινόμενα μεταφοράς αποτελούν το ταχύ στάδιο της διεργασίας, ενώ η κινητική μέσω της αντίδρασης το βραδύ με αποτέλεσμα να είναι αυτή που έχει καθοριστικό ρόλο στο ρυθμό απόθεσης. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και από τα διαγράμματα Arrhenius που έχουν κατασκευαστεί συγκριτικά με αυτά που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 7.9: Διαγράμματα Arrhenius, με σύγκριση υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για τις θέσεις (α)24mm και (β)10mm πάνω στο φορέα υποστρωμάτων

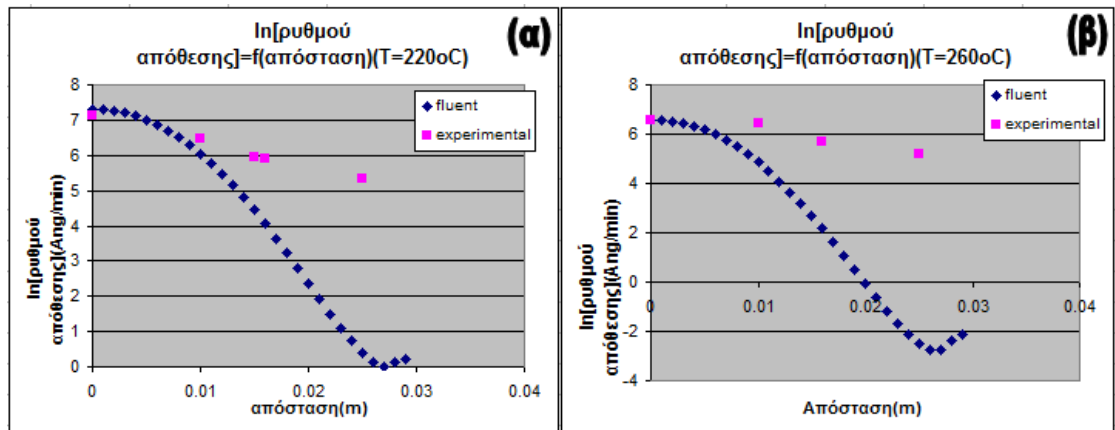
Όπως και στα παραπάνω διαγράμματα, έτσι και στα Arrhenius επιβεβαιώνεται ότι μέσω των υπολογιστικών προσομοιώσεων προσεγγίζεται με αρκετά καλή ακρίβεια η περιοχή που ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από την κινητική, ενώ στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση παρατηρείται σημαντική απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών.

Όλες οι αποκλίσεις που παρουσιάζει το υπολογιστικό μοντέλο σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα εξηγούνται από το ότι η πειραματική διαδικασία έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση του καταιονιστήρα, κάτι που δεν προσομοιώνεται με το υπολογιστικό μοντέλο, αφού σ' αυτό το μοντέλο αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται δεν περιλαμβάνει τον καταιονιστήρα καθώς και από το ότι είναι πιθανό στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση να συμβαίνουν και άλλες αντιδράσεις στην αέρια φάση, ανταγωνιστικές προς την κύρια επιφανειακή αντίδραση του  $\text{Cu(AMD)[14]}$ , οι οποίες όμως δε λαμβάνονται υπόψη από το υπολογιστικό μοντέλο.

## **II. Αλουμίνιο**

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την εξεύρεση του ρυθμού απόθεσης του αλουμινίου, περιλαμβάνουν μέτρηση αυτού σε πέντε διαφορετικά σημεία της επιφάνειάς του και στη συνέχεια υπολογισμό του μέσου όρου των μετρήσεων αυτών για τη εύρεση ενός μέσου ρυθμού απόθεσης πάνω στην επιφάνεια των υποστρωμάτων [10].

Για τα όλα τα πειράματα δεν έχει ληφθεί υπόψη στην εξαγωγή του ρυθμού απόθεσης, ο χρόνος επώασης. Κατά προσέγγιση και σύμφωνα με παρατήρηση που έγινε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτός ανερχόταν στα 2 λεπτά για τα υποστρώματα που βρίσκονται στο κέντρο του υποστρώματος και έφτανε μέχρι και 15 λεπτά για τα δείγματα που βρίσκονται στην περιφέρειά του. Εξ' άλλου ο χρόνος επώασης μειώνεται καθώς αυξάνεται με τη θερμοκρασία, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα και παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της χημικής απόθεσης του χαλκού που εξετάστηκε παραπάνω.



Σχήμα 7.10: Λογάριθμος ρυθμού απόθεσης συναρτήσει της απόστασης πάνω στο υπόστρωμα, σύγκριση πειραματικών με υπολογιστικά αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες (α)T=220°C και (β)T=260°C, για τις περιπτώσεις χωρίς καταιωνιστήρα.

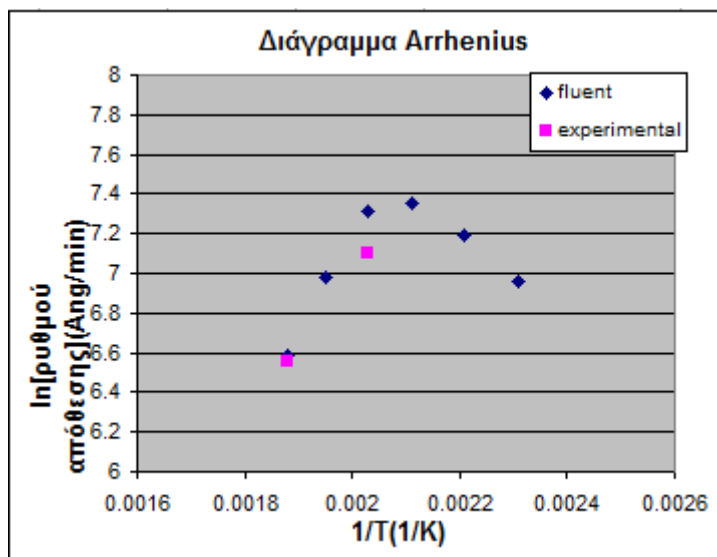
Η προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων από το υπολογιστικό μοντέλο έγινε με τιμή προεκθετικού συντελεστή ίση με  $8.38 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός απόθεσης αλουμινίου μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας και αυτό το γεγονός οφείλεται στη σημαντική επίδραση της αντίδρασης διάσπασης της DMEAA που πραγματοποιείται στην αέρια φάση. Η αντίδραση αυτή είναι υπεύθυνη για την ταχύτατη διάσπαση της προδρόμου ενώσεως στο εύρος θερμοκρασιών που εξετάζονται [10].

Ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται σημαντικά στο κέντρο του υποστρώματος, ενώ μειώνεται κατά την αξονική διεύθυνση. Για να προσδιοριστεί η προέλευση αυτής της μεταβολής στο αξονικό προφίλ του ρυθμού απόθεσης, έγινε περαιτέρω διερεύνηση της κατανομής της DMEAA πάνω από τον υπόστρωμα. Όπως αναμενόταν το κλάσμα μάζας της προδρόμου ενώσεως παρουσιάζει παρόμοια τάση με αυτή του ρυθμού απόθεσης, και για τις δύο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν (με και χωρίς καταιωνιστήρα). Η σημαντική αύξησή του στο κέντρο του υποστρώματος, όταν δεν υπάρχει ο καταιωνιστήρας, προκαλείται από την κυριαρχία της συναγωγής που σχετίζεται με την υψηλή ταχύτητα του αέριου μείγματος [10].

Από σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων, διαπιστώνεται ότι στο κέντρο του υποστρώματος το υπολογιστικό μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά το ρυθμό απόθεσης, ενώ όσο απομακρυνόμαστε από το κέντρο του υποστρώματος και προς την περιφέρειά του υπάρχει απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών που οφείλεται στο ροϊκό πεδίο.

Το διάγραμμα Arrhenius της απόθεσης αλουμινίου παρουσιάζεται στο σχήμα 7.11. Σ' αυτό έχουν ληφθεί υπόψη τα πειράματα στα οποία η απόσταση μεταξύ υποστρώματος και καταιωτιστήρα είναι 15mm [10].



Σχήμα 7.11: Διάγραμμα Arrhenius, με σύγκριση υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων.

Το διάγραμμα Arrhenius απεικονίζει το μέσο ρυθμό απόθεσης του αλουμινίου. Όπως φαίνεται σε αυτό ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 200°C (σημείο 0.00211). Αντίθετα, μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 200°C. Αυτή η τάση παρατηρείται και μέσω του υπολογιστικού μοντέλου και έρχεται σε συμφωνία με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα [10]. Η απόκλιση μεταξύ των δύο σημείων (πειραματικού και υπολογιστικού) στο σημείο μετάβασης από την περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η αντίδραση στην περιοχή όπου ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση ανέρχεται στο 0.03% ενώ στο σημείο όπου βρισκόμαστε στην περιοχή που ο ρυθμός ελέγχεται από τη διάχυση αυτή η απόκλιση είναι 0.005%.



## Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα πειράματα, ο ρυθμός απόθεσης χαλκού από την πρόδρομη ένωση Cu(AMD) εξαρτάται από τη θερμοκρασία του υποστρώματος και τη θέση του πάνω στο φορέα υποστρωμάτων. Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις αναφερόμενες θερμοκρασίες ο ρυθμός απόθεσης χαλκού αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ενός σημείου, στη συνέχεια παραμένει σταθερός και τελικά μειώνεται. Βάση αυτού μπορεί να γίνει διαχωρισμός της διεργασίας σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές: Στην περιοχή όπου ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από την επιφανειακή αντίδραση και αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξησή του και σε αυτή όπου ελέγχεται από τη διάχυση και ανεξάρτητα της θερμοκρασίας ο ρυθμός απόθεσης παραμένει πρακτικά αμετάβλητος όπως φαίνεται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχ.4.28). Η περιοχή στην οποία ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως υποπεριοχή αυτής όπου ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση. Και σε αυτή το ελέγχον στάδιο παραμένει το ίδιο συμβαίνουν όμως και αντιδράσεις διάσπασης της πρόδρομης ένωσης που οδηγούν στη μείωση του ρυθμού απόθεσης. Ανάμεσα στις δύο περιοχές υπάρχει η μεταβατική περιοχή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των 240°C του διαγράμματος Arrhenius.

Για τη χημική απόθεση αλουμινίου από ατμό, από την πρόδρομη ένωση DMEAA η περιοχή όπου ελέγχον στάδιο αποτελεί η κινητική είναι μέχρι τους 200°C, ενώ η περιοχή όπου ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς είναι αυτή από τους 200°C και άνω (Σχ.4.37).

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν ώστε σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα να γίνει μια προσέγγιση της κινητικής των διεργασιών απόθεσης χαλκού και αλουμινίου. Για το χαλκό προσεγγίζεται ένας προεκθετικός παράγοντας ίσος με  $1.33 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  και από τα διαγράμματα Arrhenius (Σχ.7.9) διαπιστώνεται ότι αρχικά υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων γι' αυτόν τον προεκθετικό, υπάρχει δηλαδή μια ικανοποιητική προσέγγιση της περιοχής όπου ο ρυθμός απόθεσης ελέγχεται από την αντίδραση. Αντίθετα προσεγγίζοντας την περιοχή όπου κυρίαρχο στάδιο είναι η διάχυση η απόκλιση μεγαλώνει, με αποκορύφωμα τα σημεία στα οποία το πειραματικό μοντέλο δίνει ρυθμούς απόθεσης πολύ μικρούς, ενώ το υπολογιστικό μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά τη μείωση του ρυθμού απόθεσης. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την κατασκευή του υπολογιστικού μοντέλου για το χαλκό δεν έχουν ληφθεί υπόψη αντιδράσεις στην αέρια φάση, διάσπασης της πρόδρομης ένωσης που πιθανώς να συμβαίνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από μία ορισμένη τιμή. Για το αλουμίνιο προσεγγίζεται ένας προεκθετικός συντελεστής

ίσος με  $8.38 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , που δίνει ικανοποιητική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων στο κέντρο του υποστρώματος.

Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στις υπολογιστικές προσομοιώσεις το μοντέλο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται δεν περιλαμβάνει καταιωνιστήρα. Για να υπάρξει καλύτερη προσέγγιση της όλης διεργασίας και καλύτερη ταύτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων που δίνει το πειραματικό και το υπολογιστικό μοντέλο πρέπει στις υπολογιστικές προσομοιώσεις το μοντέλο του αντιδραστήρα να είναι 3D και να περιλαμβάνει τη χρήση του καταιωνιστήρα, αλλά και διεξαχθούν περισσότερα πειράματα χωρίς τη χρήση αυτού και στην περιοχή που ελέγχεται από την αντίδραση.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition principles, Technology and applications", Noyes Publications (1999).
2. Y. Xu · X.-T. Yan , "Chemical Vapor Deposition, An Integrated Engineering Design for Advanced Materials", Springer Publications (2010).
3. M. Ohring, "Material science of thin films – Deposition & structure", 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press (2002).
4. T.C. Xenidou, A.G. Boudouvis, N.C. Markatos, D. Samelor, F. Senocq, N. PrudHomme, C. Vahlas, "An experimental and computational analysis of a MOCVD process for the growth of Al films using DMEAA", *Surface & Coatings Technology*, 201 ,8868-8872 (2007).
5. Α. Τζωρτζίνης, "Πειραματική διερεύνηση της κινητικής της απόθεσης από ατμό υμενίων χαλκού από νέα πρόδρομα υλικά", Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
6. C. Vahlas, "Chemical Vapor Deposition of Metals: From unary systems to complex metallic alloys" in "Complex Metallic Alloys: Surfaces and Coatings", Book Series on Complex Metallic Alloys, Vol. 3. E. Belin-Ferré, editor, Published by World Scientific, Singapore, in press.
7. C. F. Powell, , "Chemical Vapor Deposition," in *Vapor Deposition* (C. F. Powell, J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr., eds.), pp. 249–276, John Wiley & Sons, New York (1966).
8. V. Krisyuk, L. Aloui, N. Prud'homme, S. Sysoev, F. Senocq, D. Samelor, and C. Vahlas, "CVD of Pure Copper Films from Amidinate Precursor", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (3) 1-XXXX, (2011).
9. Z.Li, A. Rahtu & R. G. Gordon, "Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor" *Electrochemical Society*, 153 ,787-794, (2006).

10. T. C. Xenidou, N. Prud'homme, C. Vahlas, N. C. Markatos, and A. G. Boudouvis, "Reaction and transport interplay in Al MOCVD investigated through experiments and computational fluid dynamic analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (12) D633-D641 (2010).
11. M. Herinx, "Sample Circulation", "Complex Metallic Alloys(CMA)" (2007).
12. Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου, "Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ", ΕΜΠ, (2007)
13. J.-H. Yun, B.-Y. Kim, S.-W. Rhee, "Metal-organic chemical vapor deposition of aluminium from dimethylethylamine alane, *Thin Solid Films*, 312 259-262 (1997).
14. A. Turgambaeva, N. Prud'homme, V. Krisyuk, C. Vahlas, "Decomposition schemes of Copper(I) N,N'Diisopropylacetamidinate during chemical vapor deposition of copper", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11, 8198-8201 (2011).
15. Χειμαριός Ν., "Ανάλυση πρότυπων διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό με τον υπολογιστικό κώδικα FLUENT σε συστοιχίες παράλληλης επεξεργασίας", Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).
16. H.K. Versteeg, W. Malalasekera, "An Introduction to Computational Fluid Dynamics-The Finite Volume Method", Second edition, Pearson Education Limited (2007).
17. Fluent's Documentation, Fluent 6.3, Ansys Inc. (2006).
18. Gambit's Documentation, Gambit 2.3.16, Ansys Inc. (2006).
19. C. R. Klejin, "A Mathematical model of the hydrodynamics and gas-Pphase reactions in silicon LPCVD in a single-wafer reactor", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No.7, (1991).

20. J.I. Ulacia F., S. Howell, H. Korner, and Ch. Werner, "Flow and reaction simulation of a tungsten CVD reactor", *Applied Surface Science*, 38, 370-385 (1989).
21. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons (2002).