

Λάμπας Γιάννης

Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού & Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Σχολή Χημικών Μηχανικών

16.2.2023

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υπολογιστική διερεύνηση μη-γραμμικών φαινομένων σε αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης από ατμό



Επιβλέπων Καθηγητής: Μιχάλης Καβουσανάκης

Φεβρουάριος 2023

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε υπό την καθοδήγηση του κ. Μιχάλη Καβουσανάκη, Επικ. Καθηγητή του Τομέα Σχεδιασμού της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Πέρα από την βοήθεια και την καθοδήγηση του, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την θετική διάθεση και επικοινωνία που επέδειξε όλο αυτό το διάστημα, γεγονός που με βοήθησε πολύ να αντιμετωπίσω όσες δυσκολίες προκύπταν, ακαδημαϊκές και μη. Οφείλω να τονίσω και το ότι παρά τον φόρτο εργασίας του, σε κάθε συνάντησή μας μαζί του παρείχε όλο τον απαραίτητο χρόνο και κάτι παραπάνω για να επιλυθούν εμπόδια και απορίες, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούσε τόσο συχνά τον μαυροπίνακα ώστε να νιώθω ότι παρακολουθώ ένα πλήρες μάθημα. Για όλα τα παραπάνω τον ευχαριστώ πολύ.

Ακόμα, ένα μεγάλο «ευχαριστώ» οφείλω στον Δρ. Νικόλαο Χειμαριό, που με τις εξειδικευμένες γνώσεις του τόσο στις διεργασίες CVD όσο και στο COMSOL, με βοήθησε πολύ να κάνω τα πρώτα -και πιο σημαντικά- βήματα για την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Όπως καταγράφεται και στη βιβλιογραφία, η μελέτη που γίνεται στην διπλωματική αυτή βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό σε παρατηρήσεις και πορίσματα που έχουν εξεταστεί σε δημοσιεύσεις του Δρ. Χειμαριού και του κ. Καβουσανάκη.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου που με στήριξαν όσο απείχα από επαγγελματικές ασχολίες ώστε να ολοκληρώσω τις σπουδές και τις στρατιωτικές υποχρεώσεις μου, καθώς και όλους μου τους φίλους και κοντινά μου πρόσωπα που με βοήθησαν και συμπαραστάθηκαν σε αυτή την προσπάθεια.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	3
1 Περίληψη	5
2 Abstract.....	7
3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
3.1 Η Αντίδραση Χημικής Απόθεσης Ατμού	8
3.2 Διεργασίες Απόθεσης Ατμού στη βιομηχανία.....	9
3.3 Αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης Ατμού (CVD Reactors)	11
3.3.1 Κατακόρυφος αντιδραστήρας CVD.....	11
3.3.2 Οριζόντιος αντιδραστήρας CVD.....	11
3.3.3 Barrel CVD Reactor.....	12
3.3.4 Chimney CVD Reactor	14
3.4 Ασυμμετρία Λύσεων στον CVD αντιδραστήρα.....	16
3.5 Εξισώσεις Φαινομένων Μεταφοράς	22
3.6 Εντοπισμός της Ασυμμετρίας σε CVD Διεργασίες	25
3.7 Επιπτώσεις της Ασυμμετρίας Λύσεων στο Τελικό Προϊόν	27
3.8 CVD Διεργασία Παραγωγής Υμενίου Πυριτίου	28
3.8.1 Αντιδρώντα και Χημικές Αντιδράσεις.....	28
4 Στόχος της εργασίας και εισαγωγικές παρατηρήσεις	31
5 Αποτελέσματα Μελέτης Περιοδικότητας και Κρίσιμης Συχνότητας.....	32
5.1 Περιοδικότητα και επιβολή περιστροφής.....	32
5.1.1 Παρατήρηση Περιοδικότητας μέσω Θερμοκρασίας.....	32
5.1.2 Επιβολή Περιστροφής στο Wafer του Αντιδραστήρα	33
5.2 Πλάτος Περιοδικότητας, Μέση Θερμοκρασία και Κρίσιμη Συχνότητα.....	36
5.2.1 Πλάτος Περιοδικότητας.....	36
5.2.2 Μέση Θερμοκρασία.....	37
5.2.3 Χρόνος Μεταβολής έως τη μόνιμη κατάσταση	42
5.2.4 Μεταβολή κρίσιμης συχνότητας περιστροφής από τη θερμοκρασία του υποστρώματος.....	43
5.3 Εξάρτηση μέσης θερμοκρασίας από την ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος	47
5.4 Περίοδος Ταλαντωτικής Συμπεριφοράς.....	50
5.5 Μελέτη Ασυμμετρίας.....	57
6 Μελέτη Αντιστροφής Φοράς Περιστροφής.....	63
7 Συμπεράσματα.....	69

7.1	Επιπτώσεις Περιοδικότητας	69
7.2	Κρίσιμη Συχνότητα.....	70
7.3	Περιστροφική Κίνηση και Ασυμμετρία.....	70
7.4	Εναλλαγή Φοράς Περιστροφής	71
8	Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	72
9	Παράρτημα	73
10	Βιβλιογραφία	77

1 Περίληψη

Οι διεργασίες Χημικής Απόθεσης Ατμού, αναφερόμενες συχνά και ως διεργασίες CVD (Chemical Vapor Deposition) αποτελούν μια τεχνολογία η χρήση της οποίας μέχρι τα τέλη του 20^{ου} αιώνα δεν ήταν διαδεδομένη, τουλάχιστον σε βιομηχανική κλίμακα. Πλέον, αποτελεί μια από τις κυριότερες διεργασίες παραγωγής υμενίων (film).

Η θερμοκρασιακή κατανομή, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμοκρασίας καθώς και οι χημικές δράσεις εντός ενός αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης Ατμού (CVD reactor) επηρεάζονται από την δυναμική που αναπτύσσεται στο σώμα του αντιδραστήρα εξαιτίας της ροής του αέριου μίγματος που εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Η πορεία του μίγματος αερίων είναι αρχικά καθοδική, προς την επιφάνεια αντίδρασης, και κατόπιν αντιστρέφεται με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δυναμικού φαινομένου μεταφοράς της αέριας μάζας. Η δυναμική αυτή οφείλεται στην διαφορά θερμοκρασίας, με τις θερμές μάζες να κινούνται ανοδικά (buoyancy), και να μετατοπίζουν τα ρεύματα αέρα που εισέρχονται στο χώρο αντίδρασης. Η ένταση και οι επιπτώσεις του φαινομένου αυτού διαμορφώνονται και από τις αρχικές συνθήκες που ορίζονται στον αντιδραστήρα από τον χειριστή.

Το σύστημα που εξετάζεται εμφανίζει πλούσια δυναμική: ανάλογα με παραμέτρους όπως η πίεση εισόδου και η θερμοκρασία της επιφάνειας αντίδρασης, μπορεί να οδηγείται σε κατάσταση ισορροπίας (steady state) ή την εμφάνιση περιοδικότητας των λύσεων. Για ορισμένες τιμές συνθηκών λειτουργίας οι λύσεις στην μόνιμη κατάσταση μπορεί να είναι μοναδικές ή και πολλαπλές, ενώ είναι πιθανό να υπάρχει και ασυμμετρία λύσεων επάνω στον χώρο που σχηματίζεται το φιλμ, όπως αυτές αποτυπώνονται από προσομοιώσεις. Ένα μέτρο που έχει εφαρμοστεί ως τώρα για την καταπολέμηση της ασυμμετρίας αυτής, είναι η επιβολή περιστροφικής κίνησης της θερμαινόμενης επιφάνειας αντίδρασης.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της περιοδικότητας που εμφανίζεται, ο υπολογισμός των μεγεθών που τη χαρακτηρίζουν και πώς αυτή μπορεί να επηρεαστεί από επιλογές που μπορούν να γίνουν στις αρχικές συνθήκες του συστήματος CVD. Κατόπιν εντοπίζεται η κρίσιμη συχνότητα, δηλαδή η συχνότητα περιστροφής του υποστρώματος της αντίδρασης με την οποία υπερνικείται το δυναμικό των κινούμενων αέριων μαζών που εμποδίζει την ισορροπία του συστήματος και η θετική επίδραση που μπορεί να έχει στην συμμετρία των λύσεων. Συμπληρωματικά, διερευνάται η περίπτωση της αντιστροφής της κατεύθυνσης περιστροφής του υποστρώματος αντίδρασης και τα οφέλη που πιθανόν να φέρει.

Μετά την ολοκλήρωση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων για τα παραπάνω ζητήματα, γίνεται μια ομαδοποίηση των συμπερασμάτων που προέκυψαν και των πιθανών εφαρμογών τους στις διεργασίες CVD. Τέλος, παρατίθεται ένα Παράρτημα με μια αναλυτικότερη παρουσίαση και επεξήγηση των υπολογιστικών βημάτων που

πραγματοποιήθηκαν σε ορισμένα κομμάτια της διπλωματικής εργασίας, ώστε να μην διακόπτεται η ομαλή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Το σύνολο των δεδομένων που χρησιμοποιούνται προκύπτουν από προσομοιώσεις στο λογισμικό COMSOL Multiphysics 5.3a, και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου MS Excel.

2 Abstract

The chemical process known as Chemical Vapor Deposition (CVD) is a technological advancement that was barely utilized at large scale production units until the later part of the 20th century. Today, it is one of the main processes and firmly established by the film industry.

The thermodynamics and chemical reactions within a Chemical Vapor Deposition reactor (CVD reactor) are impacted greatly from the dynamic interaction between the air masses moving in opposite directions. This dynamic interaction results from temperature difference, as hot air masses shift upwards due to buoyancy, positioning colder air masses entering the reactors' hull. The magnitude and therefore the effects of this dynamic phenomenon depend largely on the initial settings of the reactor set up by the controller.

As a result of this dynamic thermodynamic situation, the process does not reach a steady state equilibrium, with different solutions occurring periodically on the heated reaction surface (wafer) when the process is simulated. Consequently, the results simulated have a degree of asymmetry. In order to reduce the observed asymmetry, research has shown that a rotating wafer can be effective at increasing the level of symmetry of results upon the reaction surface.

This diploma thesis aims firstly at studying the periodic phenomena that may occur at certain operating conditions. On a second level, the goal is to compute specific parameters that define a periodic phenomenon and how the observed periodicity can be affected by the initial settings of the CVD reactor. Furthermore, we examine the critical frequency, which determines the rotating speed that the wafer requires to overpower the dynamic of the interchanging air masses and how that may benefit the solutions' symmetry. Final goal of the thesis is to investigate if and how a reversal of the rotations' direction could be beneficial.

After the results are disclosed and analyzed, all findings deducted from the computations are grouped and summarized. Subsequently, applicable conclusions are discussed. Trying to avoid interfering with the normal flow when presenting and analyzing the results and findings of the computations and examinations, an appendix provides is provided to detail the computational steps.

All data and computations presented or used in the dissertation are extracted from simulations run using COMSOL Multiphysics 5.3a software, and MS Excel as a computing tool.

3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3.1 Η Αντίδραση Χημικής Απόθεσης Ατμού

Οι αντιδράσεις Χημικής Απόθεσης Ατμού, γνωστές και ως αντιδράσεις CVD (Chemical Vapor Deposition) αποτελούν μια από τις κυριότερες τεχνικές για την παραγωγή στερεών προϊόντων από αντιδρώντα που βρίσκονται σε αέρια φάση ή διαλυμένα σε αυτή. Προτιμάται η χρήση τους για την παραγωγή λεπτών υλικών (πχ υμενίων), απαραίτητων σε κατασκευές όπως ηλιακά πάνελ, αγωγούς και ημιαγωγούς (Cheimarios et al. 2011). Η μέθοδος CVD παράγει υψηλής ποιότητας και απόδοσης υλικά, συνήθως παρουσία κενού ή ελάχιστης πίεσης, της τάξης των εκατοστών του Pascal. Οι αντιδράσεις αφορούν υλικά που μεταφέρονται στον χώρο της αντίδρασης μέσω φέροντος αέριου (ή μίγματος αερίων). Τα αντιδρώντα αυτά αποτελούνται από οργανομεταλλικές ενώσεις ή/και αλογόνα και αλογονίδια (Schmidt Ingo, 2001).

Οι βασικοί μηχανισμοί που καθορίζουν μια διεργασία Χημικής Απόθεσης Ατμού είναι οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του αντιδραστήρα (wafer). Οι δράσεις αυτές ελέγχονται φυσικοχημικά από την πίεση, τη χημική ενέργεια του συστήματος, τη θερμική ενέργεια που προσδίδει ο αντιδραστήρας και από φαινόμενα μεταφοράς μάζας που παρατηρούνται καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας (Komiyama, 1999).

Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται συχνά και η Φυσική Απόθεση Ατμών ή PVD (Physical Vapor Deposition). Αποτελεί μέρος διεργασιών όπου εμπλέκεται μόνο εναλλακτικά η CVD, όπως η δημιουργία λεπτών υμενίων (film), με ευρύτατη χρήση στον χώρο της επικάλυψης επιφανειών πολύ μεγαλύτερης κλίμακας, π.χ. επιφάνειες επίπλων, μηχανημάτων, κινητήρων, αυτοκινήτων, κοσμημάτων, ιατρικών εργαλείων και υλικών, υδραυλικών κατασκευών και σωληνώσεων κ.α.. Αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την παροχή προστασίας του χρώματος και της αντοχής των επιφανειών, καθώς και ηλεκτρικής και χημικής μόνωσης από το περιβάλλον. Σε επίπεδο διεργασίας, διαφοροποιούνται σημαντικά οι CVD και PVD στον προσανατολισμό της απόθεσης. Η Χημική Απόθεση Ατμού πραγματοποιείται εντός του αντιδραστήρα από πολλές διαφορετικές διευθύνσεις την εκάστοτε χρονική στιγμή, ενώ η Φυσική Απόθεση Ατμού πραγματοποιείται αποκλειστικά από συγκεκριμένη διεύθυνση που καθορίζεται από τη βαρύτητα και από άλλες εξωτερικές μηχανικές δυνάμεις που πιθανόν να επιβάλλει ο χειριστής (VaporTech, 2020).

3.2 Διεργασίες Απόθεσης Ατμού στη βιομηχανία

Η Χημική Απόθεση Ατμού δεν αποτελεί μια συγκεκριμένη διεργασία, αλλά μια οικογένεια διεργασιών που βασίζονται στην ίδια βασική αρχή, τη χημική αντίδραση αντιδρώντων που βρίσκονται διεσπαρμένα ή διαλυμένα σε αέρια φάση, σε θερμαινόμενη επιφάνεια προς παραγωγή στερεού προϊόντος. Μερικές από τις αυτές είναι η Χημική Απόθεση Ατμού Ατμοσφαιρικής Πίεσης (atmospheric-pressure CVD), η Χημική Απόθεση Ατμού Χαμηλής Πίεσης (low-pressure CVD ή LPCVD), η Χημική Απόθεση Ατμού Απόλυτου Κενού (ultrahigh vacuum CVD), η Χημική Απόθεση Ατμού Πλάσματος (plasma-enhanced CVD ή PECVD), η Χημική Απόθεση Ατμού προς παραγωγή Θερμού Νήματος με χρήση πλάσματος από μικροκύματα (microwave plasma-assisted hot filament CVD), η Χημική Απόθεση Ατμού Οργανομεταλλικών (metal-organic CVD), η Φωτοκαταλυόμενη Χημική Απόθεση Ατμού (photo-initiated CVD) κ.α. (Behera et al. 2011).

Η Χημική Απόθεση Ατμού Χαμηλής Πίεσης (LPCVD) χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή υμενίων (films) πυρίτιου-γερμάνιου. Γενικά μέσω της LPCVD παράγονται φιλμ ομοιόμορφου πάχους αλλά με σημεία συσώρευσης τάσεων (δομικές ατέλειες) στο σώμα του υμενίου και συνεπώς έχει χαμηλές μηχανικές αντοχές. Οι δομικές αυτές ατέλειες οφείλονται στο γεγονός ότι συνήθως η αντίδραση πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 600°C) με αποτέλεσμα τον χαμηλό ρυθμό απόθεσης στη θερμαινόμενη πλάκα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τμήματα (“στρώσεις”) του υμενίου να φτάνουν σε διαφορετική δομική κατάσταση από άλλες, με κάποια τμήματα να έχουν κρυσταλλική δομή και άλλα άμορφη, με την δεύτερη να διευκολύνει και άτομα των φερόντων αερίων να παγιδευτούν και μέσα σε αυτή. Η μηχανική αδυναμία στο τελικό προϊόν μπορεί να αποφευχθεί σε σημαντικό βαθμό εάν πραγματοποιηθεί η διεργασία σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (με θερμοκρασία επιφάνειας αντίδρασης άνω των 1000°C) με “θυσιάζοντας” την ομοιομορφία του πάχους του υμενίου. Οι κατασκευαστές προσπαθώντας να επιτύχουν μια βέλτιστη ισορροπία έχουν αναπτύξει διεργασίες LPCVD με κυμαινόμενες τιμές θερμοκρασίας (Tsuchiya, 2008), (H. Kahn, 2001).

Η Χημική Απόθεση Ατμού Πλάσματος (PECVD) χρησιμοποιείται για την κατασκευή διηλεκτρικών λεπτών υμενίων προς χρήση σε μικροηλεκτρονικά συστήματα, αλλά και για films φωτοβολταϊκών ηλιακών συλλεκτών. Υπάρχουν δύο τύποι PECVD αντιδραστήρων. Στον πρώτο (Direct PECVD Reactor) τα ηλεκτρόδια που παράγουν το πλάσμα βρίσκονται στον ίδιο χώρο του αντιδραστήρα με το wafer (θερμαινόμενη επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση), ενώ στον δεύτερο (Remote PECVD Reactor) το πλάσμα διοχετεύεται στον κύριο χώρο του αντιδραστήρα, ώστε να αποφύγει ο κατασκευαστής την επιβάρυνση στο σχηματιζόμενο film από τον ιονισμό, ο οποίος αυξάνει απότομα τον ρυθμό που αναδιατάσσονται στα άτομα. Η αρχή λειτουργίας στην οποία βασίζονται οι PECVD είναι η εξής: Το φέρον αέριο έρχεται σε επαφή με το πλάσμα που παράγεται από ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα την διάσπαση των φερόμενων μορίων και την αντίδραση των οργανομεταλλικών με οξυγονούχες ρίζες που παράγονται από την διάσπαση αερίων όπως μονοξείδιο του αζώτου (N₂O) (Satpathy R., Pamuru V., Making of crystalline silicon solar cells, 2021).

Η μέθοδος microwave CVD αποτελεί παραλλαγή της PECVD αν και ακολουθεί ακριβώς την ίδια μεθοδολογία, με μοναδική διαφορά την παραγωγή πλάσματος από μικροκύματα και όχι μέσω ηλεκτροδίων. Μέσω αυτής της μεθόδου κατασκευάζονται πολύ λεπτά φιλμ, ακόμα και υμένια άνθρακα με δομή παρόμοιας του διαμαντιού (diamond layer). Οι δομές αυτές συχνά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με στοιχεία όπως ο Φώσφορος ή το Βόριο, τα οποία εγκλωβίζονται με συγκεκριμένη

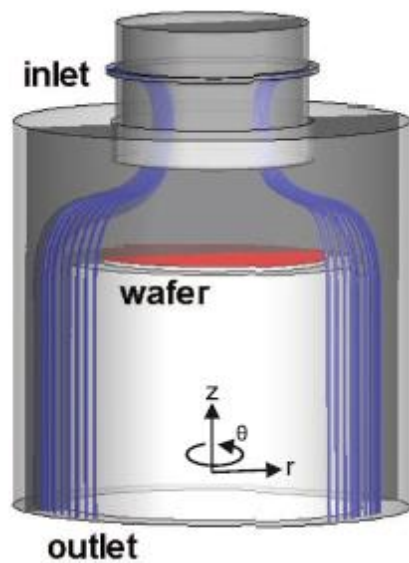
κατεύθυνση στο πλέγμα άνθρακα με αποτέλεσμα βάσει της αναλογίας τους να δίνουν στο φιλμ ιδιότητες από ημιαγωγού έως και υπερ-αγώγιμου υλικού (superconductor).

Πιο συγκεκριμένα, τα υμένα SiO_2 που παράγονται σε CVD αντιδραστήρες είναι βασικά στοιχεία σε συστήματα ημιαγωγών, όπου λειτουργούν ως μονωτική επιφάνεια, τόσο θερμοκρασιακά όσο και από πλευράς φορτίου, με διηλεκτρική σταθερά μόλις 3.9-4.9 φορές μεγαλύτερη αυτής του αέρα. Επιπλέον προσφέρει στην χημική προστασία στα διηλεκτρικά υλικά εφόσον τα φιλμ σιλενίου δεν είναι δραστικά και αποτρέπουν την οξείδωση του ημιαγωγού και την εισχώρηση υγρασίας, ενώ εξασφαλίζει και την απαραίτητη ηλεκτρική ουδετερότητα του αγωγού από το περιβάλλον του, ώστε να μην παρατηρείται εκτροπή φορτίου. Επιπροσθέτως ενισχύει την μηχανική σταθερότητα ενός ημιαγωγού, επιτρέποντας στους κατασκευαστές να προσφέρουν συστήματα ελάχιστου πάχους (Baron, 2021).

3.3 Αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης Ατμού (CVD Reactors)

3.3.1 Κατακόρυφος αντιδραστήρας CVD

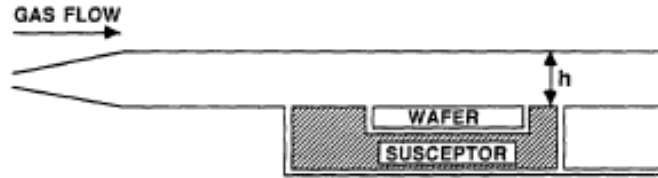
Ο αντιδραστήρας πάνω στον οποίο έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι προσομοιώσεις της εργασίας είναι ένας κατακόρυφος CVD αντιδραστήρας με ένα κυκλικό wafer του οποίου το κέντρο βρίσκεται στον άξονα συμμετρίας κατά την κάθετη διεύθυνση. Η κατασκευή του αντιδραστήρα επιτρέπει την περιστροφική κίνηση του wafer, ενώ η είσοδος των αερίων εισέρχονται από συμμετρική κυκλική διατομή στην κορυφή του αντιδραστήρα. Η έξοδος των αερίων που δεν αντέδρασαν ή παρασύρθηκαν από τη ροή των αερίων μαζών γίνεται από τον κενό χώρο ανάμεσα στη βάση που στηρίζει την πλάκα αντίδρασης και τα τοιχώματα του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3-1: Κατακόρυφος CVD Αντιδραστήρας (Κορονάκι, 2014):

3.3.2 Οριζόντιος αντιδραστήρας CVD.

Η παραπάνω εικόνα (Εικόνα (3)) αποτυπώνει μια πιθανή δομή, αλλά όχι τη μοναδική, ενός αντιδραστήρα CVD. Πολλές φορές η επιφάνεια αντίδρασης βρίσκεται σε επιφάνεια παράλληλη της εξαναγκασμένης ροής (plug flow) των εισερχόμενων αερίων, οπότε γίνεται αναφορά σε οριζόντιους αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης Ατμού (horizontal CVD reactors):

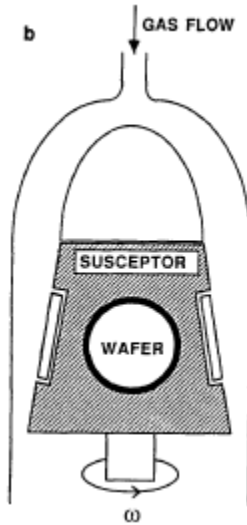


Εικόνα 3-2: Διατομή οριζόντιου αντιδραστήρα CVD (Holstein , 1992)

Ένα από τα μειονεκτήματα της οριζόντιας δομής σε αντιδραστήρες Χημικής Απόθεσης Ατμού είναι η ανομοιομορφία που δημιουργείται στον χώρο πάνω από το wafer, καθώς οι αέριες μάζες όσο περισσότερο προχωρούν στον χώρο πάνω από τη θερμαινόμενη πλάκα τόσο αυξάνεται και η δική τους θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ανάλογα και ο ρυθμός απόθεσης, άρα και το πάχος του σχηματιζόμενου φιλμ. Για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αυτό, οι παρασκευαστές επιλέγουν να δώσουν μια κλίση στο wafer, ώστε να φέρουν μια ισορροπία. Με την επιφάνεια να μην είναι παράλληλη, στην μια άκρη της θα υπάρχει μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια για να προσροφηθούν τα αντιδρώντα, αλλά ο ρυθμός απόθεσης θα είναι μικρός, ενώ στο άλλο άκρο που θα βρίσκεται σε μεγαλύτερο ύψος θα παρατηρείται το αντίθετο, με τα 2 μεγέθη να ακολουθούν αντίστροφες διαδρομές κατά μήκος της πλάκας. Όπως και στον κατακόρυφο, έτσι και στον οριζόντιο αντιδραστήρα CVD παίζει σημαντικό ρόλο η ανοδική ροή που προκαλεί η θέρμανση των αέριων μαζών (buoyancy driven flow). Για πολύ μεγάλες τιμές της ποσότητας Gr/Re^2 , όπου στην εξίσωση διατήρησης ορμής Navier Stokes (Santen, 2000) συμμετέχει στον όρο της άνωσης, μπορεί έως και να αντιστραφεί η φορά της ταχύτητας σε συγκεκριμένα χωρία. Αντίθετα, για τιμές που πλησιάζουν το 0 (υπενθυμίζεται ότι θέτοντας $Gr=0$ εξετάζεται το σύστημα αγνοώντας τα ανοδικά φαινόμενα), δεν υπάρχει σχεδόν καμία επιρροή (Holstein , 1992). Ένα ακόμα μειονέκτημα της έλλειψης συμμετρίας στην γεωμετρία των οριζόντιων αντιδραστήρων CVD κατά την ροή των αερίων είναι οι θερμοκρασιακές βαθμίδες που αναπτύσσονται και στα εξωτερικά τοιχώματα, με αποτέλεσμα να γίνεται ακόμα δυσκολότερη η συγκρότηση ενός ακριβούς μαθηματικού μοντέλου λειτουργίας μιας διεργασίας ώστε να είναι σαφείς οι σωστές συνθήκες λειτουργίας. Βέβαια το πρόβλημα αυτό μπορεί να περιοριστεί μέσω εναλλάκτη θερμότητας στο κέλυφος του αντιδραστήρα (Field, 1988).

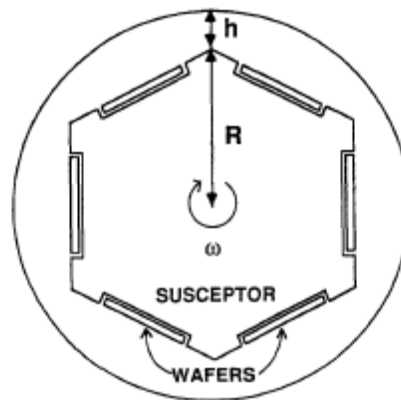
3.3.3 Barrel CVD Reactor

Ένας ακόμα αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται συχνά είναι ο Barrel CVD reactor, του οποίου η γεωμετρία προσομοιάζει αρκετά με αυτή του κατακόρυφου αντιδραστήρα πάνω στον οποίο έχει βασιστεί η παρούσα εργασία. Η ειδοποιός διαφορά έγκειται στη θέση της θερμαινόμενης επιφάνειας αντίδρασης (wafer). Στον Barrel αντιδραστήρα εντοπίζεται περιμετρικά του μηχανισμού στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα αντί για την κορυφή του.



Εικόνα 3-3: Διατομή Barrel CVD Reactor (Holstein , 1992):

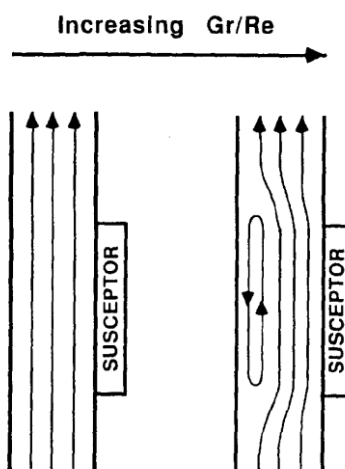
Η δομή αυτή επιτρέπει στον κεντρικό μηχανισμό να λάβει διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ανάλογα με τις ανάγκες και τους περιορισμούς ενός εργαστηρίου ή μιας βιομηχανίας. Σε αντίθεση με τον κατακόρυφο αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης Ατμού, όπου η γεωμετρία του είναι κωνική ώστε να υπάρχει καθολική συμμετρία στην επιφάνεια αντίδρασης, η βάση του Barrel reactor μπορεί να λάβει διάφορα σχήματα, κυρίως πολύεδρου. Η Εικόνα 5 για παράδειγμα απεικονίζει 4 έδρες με wafers επάνω, ενώ η εικόνα 6 παρουσιάζει πιθανή δομή για 6 wafers. Φυσικά, για λόγους συμμετρίας, το εξωτερικό κέλυφος του αντιδραστήρα παραμένει κυλινδρικό:



Εικόνα 3-4: Κάτοψη Barrel CVD Reactor με 6 θερμαινόμενες επιφάνειες αντίδρασης (Holstein , 1992).

Καθότι τα αντιδρώντα της διεργασίας βρίσκονται σε αέρια φάση και είναι απαραίτητο να έρθουν σε επαφή με τις επιφάνειες αντίδρασης, στην είσοδο (inlet) του αντιδραστήρα υπάρχει και κάποιος μηχανισμός διασποράς (distributor) που οδηγεί τις αέριες μάζες παράλληλα με τις θερμαινόμενες επιφάνειες. Αυτές ενεργοποιούν τους μηχανισμούς αντίδρασης που εν τέλει θα αποθέσουν το τελικό προϊόν στην επιφάνεια προσρόφησης (susceptor). Στη βιβλιογραφία γίνεται συχνά αναφορά στην επιρροή της ανοδικής ροής που προκαλούν τα θερμά ρεύματα αέρα, όμως το μέγεθος που ελέγχεται δεν είναι το Gr/Re^2 όπως στην περίπτωση του οριζώντιου αντιδραστήρα, καθώς στην εξίσωση συνέχειας

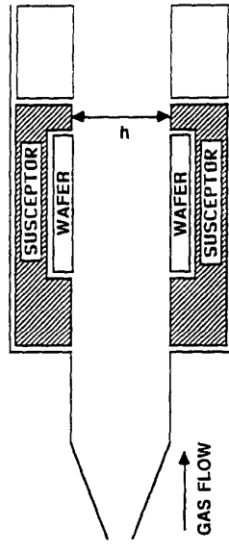
ορμής έχει αντικατασταθεί με τον λόγο Gr/Re (Nyce, 187). Η διαφοροποίηση αυτή συμβαίνει διότι ο λόγος Gr/Re^2 εκφράζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τη συσχέτιση ανάμεσα σε δυνάμεις άνωσης και αδράνειας, που περιγράφουν καλύτερα τη ροή σε κατακόρυφο ή οριζόντιο αντιδραστήρα, ενώ ο λόγος Gr/Re εκφράζει το λόγο ανάμεσα σε δυνάμεις άνωσης και ιξώδους που κυριαρχούν σε barrel CVD reactor. Για υψηλές τιμές Gr/Re και στην περίπτωση του barrel CVD αντιδραστήρα η άνοση οδηγεί σε αντιθέσεις στην διεύθυνση των ανυσμάτων ταχύτητας, και όχι σε ομοιόμορφη ροή. Αντίθετα για πολύ χαμηλές τιμές Gr/Re το προφίλ των ταχυτήτων εμφανίζει χαρακτηριστικά στρωτής και άτριβης ροής (Holstein, 1992).



Εικόνα 3-5: Διαφοροποίηση προφίλ ροών σε Barrel CVD Reactor συναρτήσει του Gr/Re (Holstein, 1992, σ. 157).

3.3.4 Chimney CVD Reactor

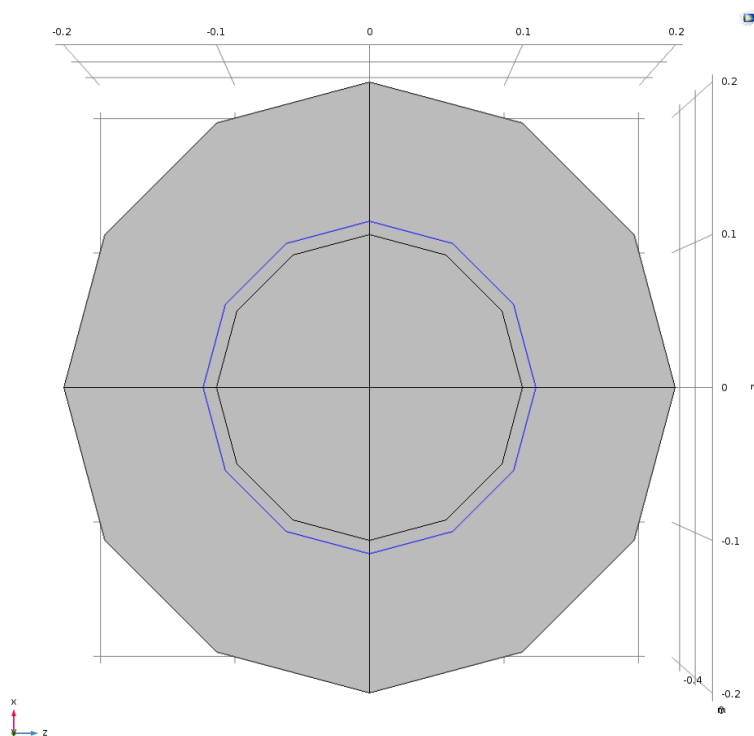
Ο αντιδραστήρας Χημικής Απόθεσης Ατμού τύπου «καμινάδας» έχει περιορισμένη χρήση, αλλά έχει βρει εφαρμογή για διεργασίες σε ατμοσφαιρική πίεση οι οποίες δεν ευνοούνται από τη δομή των υπόλοιπων αντιδραστήρων. Λόγω της κατακόρυφης διεύθυνσης στην οποία οδηγούνται τα αντιδρώντα, η γεωμετρία του αντιδραστήρα έχει σκοπό να περιορίσει την αρνητική επίδραση των δυνάμεων άνωσης, εφόσον η άνοση είναι ομόρροπη της εξαναγκασμένης ροής:



Εικόνα 3-6: Διατομή Chimney CVD Reactor (Holstein , 1992, σ. 162).

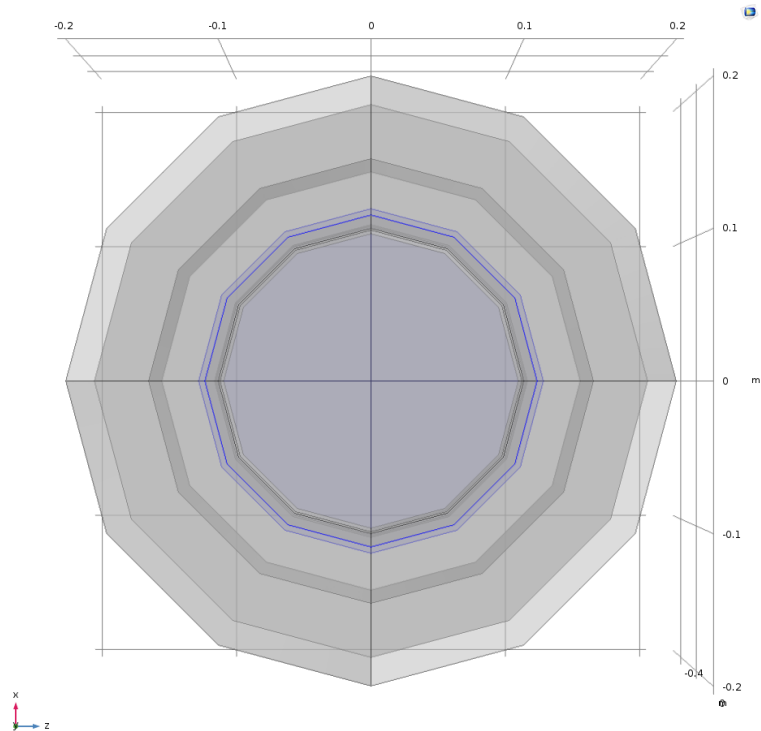
3.4 Ασυμμετρία Λύσεων στον CVD αντιδραστήρα

Το μοντέλο του CVD αντιδραστήρα πάνω στο οποίο στήθηκε η μελέτη της διπλωματικής εργασίας αφορά Κατακόρυφο Αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης Ατμού. Η δομή του είναι απόλυτα συμμετρική, αποσκοπώντας στην βέλτιστη ομοιομορφία στο πάχος του παραγόμενου υμενίου. Η συμμετρία της προσομοιωμένης διάταξης αναδεικνύεται από τις παρακάτω απεικονίσεις στο λογισμικό COMSOL Multiphysics 5.3a:



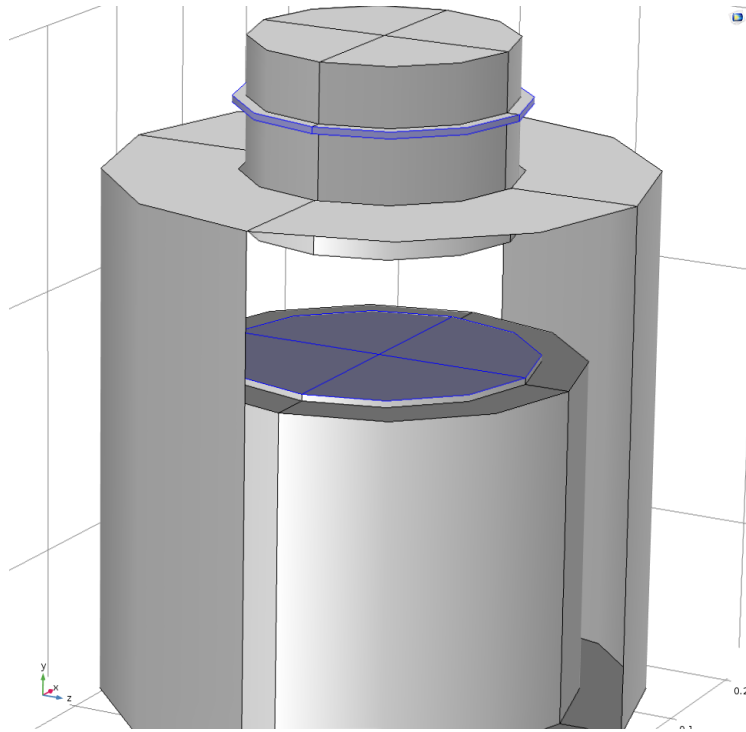
Εικόνα 3-7: Κάτοψη του Κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα στο COMSOL Multiphysics 5.3a.

Με βάση την παραπάνω εικόνα, η οποία αποτελεί μια κάτοψη του αντιδραστήρα CVD που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις, φαίνεται να υπάρχει απόλυτη συμμετρία κατά τον κατακόρυφο άξονα. Με μπλε χρώμα έχουν επισημανθεί τα σημεία από τα οποία γίνεται η εισαγωγή του αέριου μίγματος (inflow) που απαιτείται για τις χημικές δράσεις στο σώμα του αντιδραστήρα. Σημειώνεται ότι είναι συμμετρικά ως προς τον άξονα y , προσδοκώντας στην -αντίστοιχη- συμμετρική απόθεση στην επιφάνεια αντίδρασης και ένα ομοιόμορφο προϊόν. Εάν το κέλυφος του αντιδραστήρα οριστεί ως διαφανές (transparent), η κάτοψη αποδίδεται από το λογισμικό ως εξής:



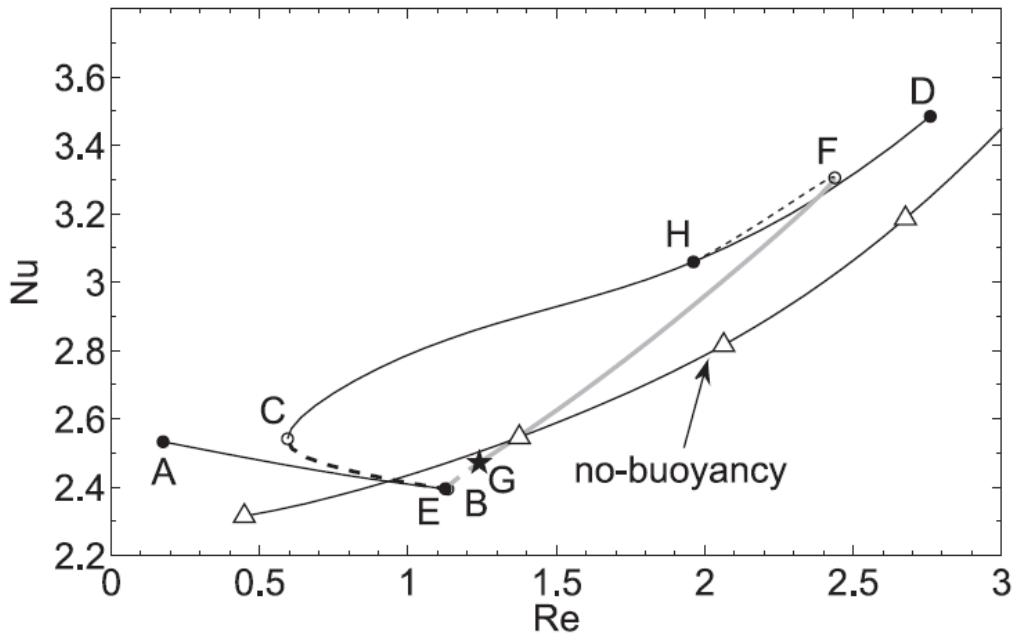
Εικόνα 3-8: Κάτοψη του Κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα στο COMSOL Multiphysics 5.3a, διαφανές κέλυφος.

Στην Εικόνα 9 διακρίνεται, πέρα από τα σημεία εισροής του αέριου μίγματος (μπλε χρώμα), και η επιφάνεια αντίδρασης με το έντονο γκρι χρώμα στο κέντρο της κάτοψης. Επιβεβαιώνεται ότι η συμμετρία κατά τον άξονα y συμπεριλαμβάνει και κάθε εσωτερικό κομμάτι του αντιδραστήρα. Η συνολική εικόνα του κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα όπως φαίνεται από την πλάγια όψη του απεικονίζεται στην Εικόνα 10. Τα επισημασμένα χωρία αποτελούν την επιφάνεια αντίδρασης και τα σημεία εισροής του αέριου μίγματος:



Εικόνα 3-9: Πλάγια όψη του Κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα στο COMSOL Multiphysics 5.3a.

Με βάση λοιπόν τις παραπάνω εικόνες από το μοντέλο του Κατακόρυφου Αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης Ατμού, φαίνεται να υπάρχει η απαραίτητη γεωμετρία ώστε να προκύψει ένα ομοιόμορφο film. Στη βιβλιογραφία, σύμφωνα με προσομοιώσεις που έχουν πραγματοποιηθεί (Cheimariotis, 2019), οι λύσεις που προκύπτουν μπορεί να είναι κατάστασης ισορροπίας ή περιοδικές, συμμετρικές ή και ασύμμετρες. Η υπολογιστική αυτή ανάλυση επιτρέπει την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των λύσεων ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα χωρίς να απαιτείται η διεξαγωγή πειραμάτων σε εργαστηριακή ή βιομηχανική κλίμακα. Αναλυτικότερα, με βάση το Διάγραμμα 1:



Διάγραμμα 1: Συσχέτιση $Re-Nu$ για στρωτή ροή σε Κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα (Cheimarios, 2019).

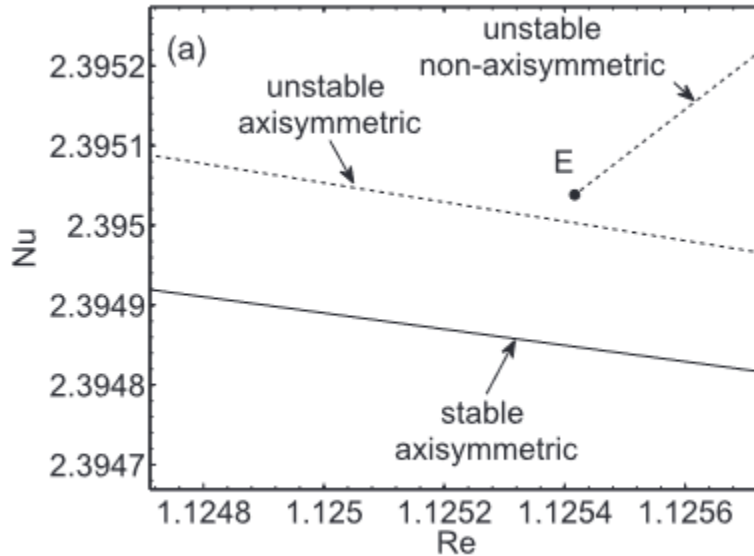
Το Διάγραμμα 1 δείχνει την συσχέτιση του αριθμού Nusselt με τον αριθμό Reynolds, με τον Nusselt να υπολογίζεται με τον τύπο:

$$Nu = \frac{L}{k_{ref}(T_{wafer} - T_{inlet})} \frac{1}{A_{wafer}} \int_{A_{wafer}} k \frac{\partial T}{\partial z} dA$$

όπου A_{wafer} η επιφάνεια της θερμαινόμενης πλάκας. Οι υπολογισμοί αφορούν κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα με τις εξής συνθήκες λειτουργίας: θερμοκρασία εξωτερικών τοιχωμάτων 300K, θερμοκρασία επιφάνειας αντίδρασης (wafer) ίση με 700K, πίεση λειτουργίας 1300Pa και μεταβαλλόμενη πίεση εισόδου (για σταθερή $T_{εισόδου} = 298K$) (Cheimarios, 2019).

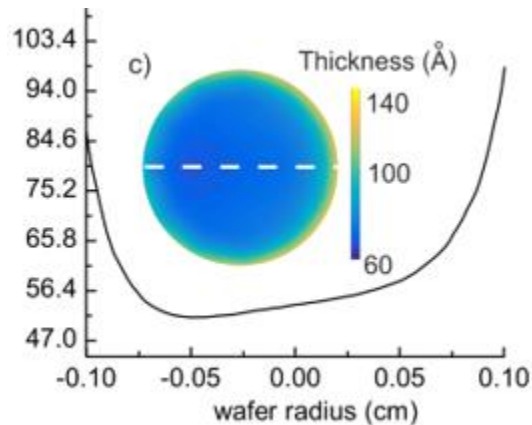
Μέσω του διαγράμματος αυτού γίνεται πιο κατανοητό το υπολογιστικό πρόβλημα που προκύπτει για ορισμένες CVD διεργασίες. Καταρχάς, παρουσιάζονται δύο τύποι ροής: Οι ροές που ανήκουν σε συνεχή ευθύγραμμα τμήματα, όπως στο τμήμα AB έχουν ως αποτέλεσμα λύσεις μόνιμης κατάστασης, συνεπώς το θερμοδυναμικό σύστημα οδηγείται σε ισορροπία. Αντιθέτως, όπως για παράδειγμα συμβαίνει για εκείνες που ανήκουν το HF, οι λύσεις που τοποθετούνται στα διακεκομμένα τμήματα είναι δυναμικά ασταθείς και παρουσιάζουν περιοδικότητα, λόγω ασύμμετρων ροών πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης. Στο κομμάτι λύσεων ανάμεσα στα σημεία A και B, καταγράφεται συμμετρική ροή που έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα καταλήγει σε λύσεις κατάστασης ισορροπίας (steady state). Στο τμήμα BC όπου δεν υπάρχει κυριαρχία είτε της άνωσης είτε της εξαναγκασμένης ροής στο σύστημα, οι λύσεις που υπολογίζονται είναι συμμετρικές μεν αλλά ασταθείς (περιοδικές). Έπειτα από το σημείο αυτό, στο τμήμα CD όπου πλέον επικρατεί η εξαναγκασμένη ροή (forced flow), το σύστημα οδηγεί σε ασύμμετρες ροές (Cheimarios, 2019).

Από το παρακάτω στιγμιότυπο του Διαγράμματος 1, με έμφαση στο σημείο E, γίνεται σαφέστερος ο διαχωρισμός της συμμετρίας των λύσεων με την περιοδικότητα:



Διάγραμμα 2: Συσχέτιση $Re-Nu$ για ροές σε Κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα γύρω από το σημείο "E" του Διαγράμματος 1 (Cheimarios, 2019).

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 2, υπάρχουν ροές στις οποίες υπάρχει δυναμική μεταβολή της ροής των αέριων μαζών στον αντιδραστήρα οι οποίες οδηγούν σε συμμετρία λύσεων και άλλες που οδηγούν σε ασυμμετρία. Η ασυμμετρία αυτή είναι που οδηγεί σε ανομοιομορφία του τελικού υμενίου και ένα υποδεέστερο τελικό προϊόν. Το συμπέρασμα αυτό αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 3: Απεικόνιση πάχους υμενίου ανά θέση της επιφάνειας αντίδρασης (Kavousanakis, 2019).

Από το Διάγραμμα 3, παρατηρείται η ανομοιομορφία του πάχους του υμενίου για κατακόρυφο αντιδραστήρα CVD, με παραμέτρους $T_{\text{wafer}}=800\text{K}$ και πίεση εισόδου $P_{\text{in}}=0.037\text{Pa}$, μετά το πέρας πέντε πλήρων ταλαντώσεων (Kavousanakis, 2019). Είναι δυνατό να εντοπιστεί σημαντική διαφορά στην τιμή του πάχους του υμενίου (κατακόρυφος άξονας) σε θέσεις που ισαπέχουν από το μέση της επιφάνειας αντίδρασης, δηλαδή το σημείο 0 στην οριζόντιο άξονα.

Το μοντέλο του CVD αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παρούσα εργασία είναι κατακόρυφος CVD αντιδραστήρας με μέγεθος ελέγχου την θερμοκρασία της επιφάνειας αντίδρασης και λειτουργεί με $P_{in}=0.025Pa$. Εξετάζει το πρόβλημα της ασυμμετρίας των λύσεων που προκύπτουν από τον ανταγωνισμό δυνάμεων μεταφοράς θερμότητας. Όπως και στα παραδείγματα της βιβλιογραφίας, εντός του αντιδραστήρα κάθε χρονική στιγμή υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ της εξαναγκασμένης ροής αέρα από την είσοδο του αντιδραστήρα προς την επιφάνεια που πραγματοποιείται η αντίδραση και μαζών αέρα που ανεβαίνει. Η θερμότητα που επικρατεί γύρω από την επιφάνεια αντίδρασης δημιουργεί σημαντικές θερμοκρασιακές διαφορές στο σώμα του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα άνωσης, δηλαδή δημιουργούνται γύρω από το wafer ανοδικά ρεύματα θερμού αέρα. Η ανάπτυξη των αντίστοιχων υπολογιστικών μοντέλων επιτρέπει την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ανάλογα με τις ροές που επικρατούν για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας. Μέσω αυτών παρατηρείται ότι υπάρχει ένας χώρος λύσεων τον οποίο ο συνδυασμός των δύο κλάδων δεν οδηγεί σε ισορροπία, ανάμεσα σε διαφορετικούς συνδυασμούς λύσεων οι οποίοι οδηγούν το σύστημα σε steady state (Cheimarios, 2011).

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί (Santen, 2000) η παρουσία αποκλειστικά εξαναγκασμένης ροής από την είσοδο του αντιδραστήρα προς τη θερμαινόμενη επιφάνειά του, δίνει συμμετρικές λύσεις, όπως επίσης και η περιστροφική κίνηση του αντιδραστήρα παρά το γεγονός ότι δημιουργεί επιπλέον συνθήκες ροής. Μη συμμετρικές λύσεις εμφανίζονται λόγω των φαινομένων άνωσης είτε αυτά εξεταστούν ως μοναδική ωθούσα δύναμη είτε σε συνδυασμό με την εξαναγκασμένη ροή.

3.5 Εξισώσεις Φαινομένων Μεταφοράς

Οι εξισώσεις φαινομένων μεταφοράς που αποδίδουν με μαθηματικούς όρους τις ροές που αναμένονται στον αντιδραστήρα είναι οι εξής (Cheimarios, 2019), (Santen, 2000):

Εξίσωση Διατήρησης Μάζας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

(3-1)

Ισχύουν: ρ η πυκνότητα (kg/m^3), \vec{u} η ταχύτητα (αδιάστατη).

Εξίσωση Διατήρησης Ορμής:

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = \frac{1}{Re_{in}} \nabla \cdot (\mu(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T)) - \frac{2}{3} \mu((\nabla \vec{u}) \cdot \mathbf{I}) - \nabla P - \left(\frac{Gr}{Re_{in}^2}\right) \cdot \left(\frac{(\Theta - 1/2)e_z}{(\Theta - 1/2)Ga + 1}\right)$$

(3-2)

όπου ρ η πυκνότητα (kg/m^3), \vec{u} η ταχύτητα (αδιάστατη), Re_{in} ο αριθμός Reynolds στο σημείο εισόδου, μ το δυναμικό ιξώδες (kg/m/s), Gr ο αριθμός Grashof, Θ η θερμοκρασία (αδιάστατη), e_z το μοναδιαίο διάνυσμα κατά τον άξονα z και Ga ο αριθμός Gay-Lussac.

Εξίσωση Διατήρησης Ενέργειας:

$$C_p \frac{\partial \rho \vec{u} \theta}{\partial t} + C_p \nabla \cdot (\rho \vec{u} \theta) = \frac{1}{Re_{in} Pr} \nabla \cdot (k \nabla \theta)$$

(3-3)

όπου C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$), θ η γωνιακή συντεταγμένη (rad), \vec{u} η ταχύτητα (αδιάστατη), Re_{in} ο αριθμός Reynolds, Pr ο αριθμός Prandtl, Θ η θερμοκρασία (αδιάστατη).

Ο αριθμός Prandtl και ο αριθμός Grashof υπολογίζονται με τους παρακάτω τύπους (Santen, 2000):

- $Pr = \mu_{ref} C_{p,ref} k_{ref}$

(3-4)

- $Gr = g \rho_{ref}^2 D^3 (T_{wafer} - T_{wall}) \mu_{ref}^{-2} T_{ref}^{-1}$

(3-5)

Οι συνοριακές συνθήκες που επιβάλλονται είναι:

- Στα τοιχώματα του αντιδραστήρα:
 - $\vec{u} = 0$ (Συνθήκη μη Ολίσθησης)

(3-6)

- $T_{wall} = T_{atm}$ (3-7)

- $n \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$ (3-8)

- Στην είσοδο:
 - $\theta = 0$ (3-9)

- Στην έξοδο:
 - $P = 0$ (3-8)

- $\frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$ (3-9)

Οι μεταβλητές πίεσης (P) και θερμοκρασίας (Θ) θεωρούνται αδιάστατα μεγέθη και ορίζονται ως εξής:

- $P = \frac{p - \rho_{ref} g z}{\rho_{ref} V^2}$ (3-10)

όπου g η επιτάχυνση της βαρύτητας, V η ταχύτητα στην είσοδο (m/s), p η πίεση (kg/m/s²), ρ η πυκνότητα (kg/m³).

- $\Theta = \frac{T - T_{wall}}{T_{wafer} - T_{wall}}$ (3-13)

για T_{wall} και T_{wafer} η θερμοκρασίες στα τοιχώματα και στην επιφάνεια αντίδρασης αντίστοιχα.

Οι μεταβλητές ρ, μ, k, C_p χρησιμοποιούνται έπειτα από κανονικοποίηση μέσω της μεταβλητής T_{ref} η οποία υπολογίζεται με τον τύπο:

- $T_{ref} = \frac{T_{wafer} + T_{wall}}{2}$ (K) (3-11)

η πυκνότητα υπολογίζεται με Νόμο Τέλεια Αερίων (Ideal Gas Law):

$$\bullet \quad \rho = \left[\left(\theta - \frac{1}{2} \right) Ga + 1 \right]^{-1}$$

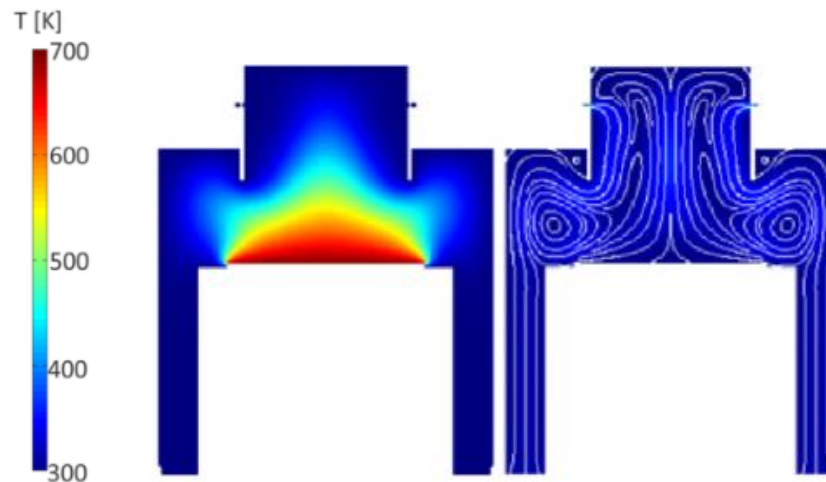
(3-12)

όπου G_a ο αριθμός Gay-Lusac, θ η αδιάστατη θερμοκρασία.

3.6 Εντοπισμός της Ασυμμετρίας σε CVD Διεργασίες

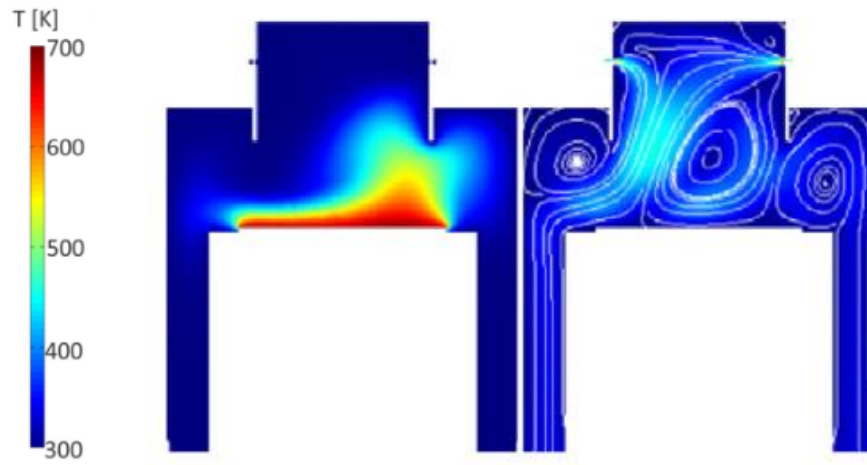
Θεωρείται σκόπιμο να σημειωθεί πως η έννοια της συμμετρίας στην εργασία αυτή, αφορά την ταύτιση (ή μη) όλων των τιμών που υπολογίζονται στα δεξιά και αριστερά του γεωμετρικού άξονα συμμετρίας του κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD. Συνεπώς η ύπαρξη μη συμμετρικών λύσεων αποτελεί πρόβλημα κατά την εφαρμογή CVD διεργασιών, διότι συνεπάγεται διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, ταχύτητας, ρυθμού απόθεσης κλπ. στα δύο ισόχωρα και πανομοιότυπα τμήματα του αντιδραστήρα, όπως ορίζονται γεωμετρικά κατά τον κατακόρυφο άξονα.

Με εργαλείο το λογισμικό COMSOL η επιστημονική ομάδα που παρήγαγε τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 1 υπολόγισε τις κατανομές θερμοκρασίας και προφίλ ταχυτήτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τον -γεωμετρικό- άξονα συμμετρίας του, ώστε να γίνουν αντιληπτοί οι διαχωρισμοί συμμετρικών και μη συμμετρικών λύσεων. Η περιοδικότητα δεν μπορεί να φανεί από κάποιο «στιγμιότυπο» και η ανάδειξη και προσπάθεια εκμηδένισής της αποτελούν κύρια σημεία έρευνας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η οποία θα αναπτυχθεί αργότερα κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων δυναμικών προσομοιώσεων. Η παρακάτω εικόνα αφορά το πρώτο κομμάτι του Διαγράμματος 1, συνεπώς αφορά συμμετρικές λύσεις που αφορούν μόνιμη κατάσταση (steady state) (Cheimarios, 2019):



Εικόνα 3-10: Συμμετρικά προφίλ θερμοκρασίας(K) (αριστερά) και ταχύτητας(m/s) (δεξιά) στον κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα (Cheimarios, 2019)

Η περιοδικότητα των λύσεων δεν μπορεί να αποτυπωθεί με ένα στιγμιότυπο του θερμοκρασιακού προφίλ του αντιδραστήρα, καθότι αποτελεί δυναμικό φαινόμενο που εξελίσσεται σε κάθε χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Είναι εμφανές όμως πως υπάρχει συμμετρία των λύσεων στις παραπάνω εικόνες οι οποίες έχουν ληφθεί από προσομοίωση με αριθμούς Nu και Re που αφορούν το τμήμα AB του Διαγράμματος 1. Αντίθετα, το θερμοκρασιακό προφίλ καθώς και αυτό των ταχυτήτων στο διάστημα GF του Διαγράμματος 1, όπου αφορά κλάδο μη συμμετρικών λύσεων, διαφέρει σημαντικά:



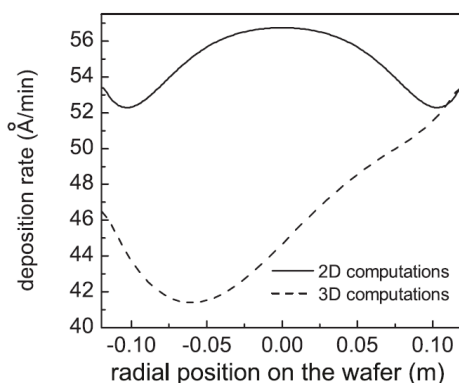
Εικόνα 3-11: Προφίλ θερμοκρασίας(K) (αριστερά) και ταχυτήτων(m/s) (δεξιά) στον κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα (Cheimarios, 2019).

3.7 Επιπτώσεις της Ασυμμετρίας Λύσεων στο Τελικό Προϊόν

Σε προηγούμενη παράγραφο του κεφαλαίου έχουν καταγραφεί οι πιο γνωστοί τύποι αντιδραστήρων Χημικής Απόθεσης Ατμού και έχουν αναφερθεί ενδεικτικά οι χρήσεις του καθενός, εφόσον κάθε χημική διεργασία στη βιομηχανία έχει ως στόχο την παραγωγή κάποιου προϊόντος. Η CVD εφαρμόζεται κυρίως για την κατασκευή υμενίων από διάφορα υλικά και πρέπει να αποδώσει κατά περίπτωση διάφορες δομές, πάχη, επιφάνεια κλπ.. Συνεπώς είναι σημαντικό να εξεταστεί αν και κατά πόσο η έλλειψη συμμετρίας επηρεάζει σημαντικά το τελικό προϊόν.

Το πάχος του υμενίου που θα αναπτυχθεί στην επιφάνεια του wafer σχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό απόθεσης επάνω στην επιφάνεια αυτή. Ο ρυθμός απόθεσης όμως μπορεί να διαφέρει από σημείο σε σημείο πάνω από τη θερμαινόμενη πλάκα και να μην είναι σταθερός ή έστω συμμετρικός, πάντα εντός του «κλάδου» λύσεων όπου λόγω των ροών που προκαλούν οι θερμαινόμενες αέριες μάζες, είναι μη συμμετρικές. Συνεπώς, ο ρυθμός απόθεσης, όπως και τα πεδία ροών μέσα στον αντιδραστήρα, εξαρτάται από μεταβλητές όπως την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και τον ρυθμό εισροής τους. Ο σημαντικότερος όμως είναι η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις σχηματισμού του φιλμ. Εξήγηση δίνεται από το γεγονός ότι οι επιθυμητές χημικές αντιδράσεις έχουν πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, με συνέπεια να απαιτούν πρόσδοση υψηλού θερμοκρασιακού φορτίου για να εκκινήσουν (Kleijn, 2002). Με τη σειρά της, μια ισχυρή πηγή υψηλής θερμότητας, όπως οι επιφάνειες αντίδρασης στους αντιδραστήρες CVD, θα επιφέρει έντονες θερμοκρασιακές διαφοροποιήσεις.

Η επίδραση των παραπάνω στο φιλμ έχει αναδειχθεί και υπολογιστικά μέσω λογισμικών προσομοίωσης:



Διάγραμμα 4: Ρυθμός απόθεσης ανά θέση στην επιφάνεια αντίδρασης (Koronaki, 2014)

Η διακεκομμένη γραμμή που προέκυψε από προσομοίωση σε 3D μοντελοποίηση της διεργασίας αναδεικνύει επακριβώς το γιατί είναι απαραίτητη η αντιμετώπιση -στο μέτρο του δυνατού- της ασυμμετρίας λύσεων, καθώς το τελικό προϊόν ή έστω ένα μεγάλο μέρος αυτού θα βρίσκεται εκτός επιθυμητών προδιαγραφών.

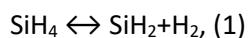
3.8 CVD Διεργασία Παραγωγής Υμενίου Πυριτίου

3.8.1 Αντιδρώντα και Χημικές Αντιδράσεις

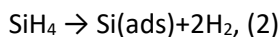
Για τη μελέτη και τον υπολογισμό όλων των μεγεθών και φαινομένων που απασχολούν τη διπλωματική αυτή εργασία, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις βασισμένες στην αντίδραση παρασκευής υμενίου πυριτίου από σιλάνιο (silane) και παρεμφερείς ενώσεις μέσω Χημικής Απόθεσης Ατμού (CVD).

Το σιλάνιο έχει χημικό τύπο SiH_4 , επίσημη ονομασία τετραϋδρίδιο του πυριτίου (silicon tetrahydride), και Μοριακό Βάρος 32.117. Σε κανονικές συνθήκες πρόκειται για ένα άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό αέριο πολύ δυσάρεστης οσμής, μικρότερης πυκνότητας του ατμοσφαιρικού αέρα και σημείο βρασμού τους -112°C (Information, Compound Summary for CID 23953, Silane, 2011)

- Μια αντιστρεπτή χημική εξίσωση που πραγματοποιείται στην αέρια φάση εντός του Αντιδραστήρα Χημικής Απόθεσης Ατμού είναι:



- Η χημική εξίσωση που πραγματοποιείται στην θερμαινόμενη πλάκα (wafer) του Αντιδραστήρα είναι:

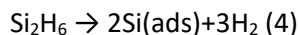


Άλλες ενώσεις που συμμετέχουν σε χημικές δράσεις είναι το μίγμα μοριακού υδρογόνου-σιλανίου (SiH_6) καθώς και το διυδρίδιο του πυριτίου (silicon dihydride), με χημικό τύπο SiH_2 , γνωστό και ως ρίζα σιλενίου ή «συλιλένιο» (silylene)) (Information, PubChem, 2021).

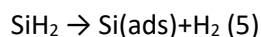
- Το μίγμα σιλανίου-υδρογόνου αποδίδει με αντιστρεπτή δράση, στην αέρια φάση, σιλάνιο το οποίο συμμετέχει σε χημικές δράσεις που έχουν ήδη αναγραφεί, και συλιλένιο, σύμφωνα με την αντιστρεπτή αντίδραση:



- Παρατηρείται ότι το Si_2H_6 δεν διασπάται πλήρως εντός του όγκου του αντιδραστήρα, αλλά ποσοστό του έρχεται σε επαφή με την θερμαινόμενη επιφάνεια (wafer) όπου πραγματοποιείται η αντίδραση:



- Η χημική αντίδραση διάσπασης του συλιλενίου που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του wafer είναι:



Το σύνολο των παραπάνω αερίων που παράγονται από τις χημικές αντιδράσεις (1) έως και (5) επηρεάζονται σημαντικά και από φυσικές δράσεις, με βασικότερη τη διάχυση στην αέρια μάζα πάνω και

γύρω από την επιφάνεια που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις (2), (4) και (5). Οι αντιδράσεις αυτές είναι μη αντιστρεπτές καθώς το πυρίτιο που αποδίδεται θεωρείται προσροφημένο (adsorbed) στην θερμαινόμενη επιφάνεια.

1.9.2 Μεταφορά Μάζας και Οριακές Συνθήκες

Οι εξισώσεις μεταφοράς μάζας οι οποίες περιγράφουν τα φαινόμενα ρόφησης που παρατηρούνται στον CVD αντιδραστήρα κατά την παραγωγή φιλμ πυριτίου είναι:

- $\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \vec{u} \cdot \nabla c_i = R_i$ (3-13)

- $N_i = -D_i \nabla c_i + \vec{u} \cdot c_i$ (3-14)

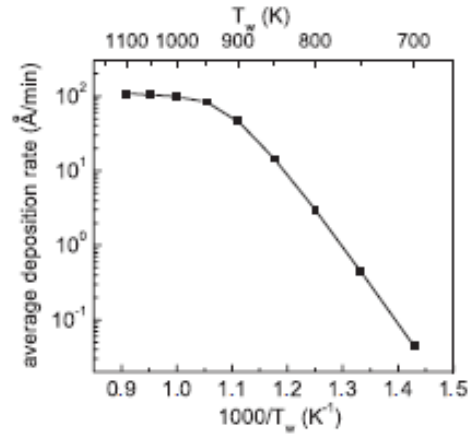
Όπου έχουμε τα εξής μεγέθη:

1. D_i = συντελεστής διάχυσης του χημικής ένωσης i (m^2/s)
2. C_i = συγκέντρωση της χημικής ένωσης i (mol/m^3)
3. N_i = ρυθμός μεταφοράς της χημικής ένωσης i ($mol/m^2 \cdot s$)
4. \vec{u} = η ταχύτητα κίνησης της χημικής ένωσης i (m/s)

Ενώ ορίζονται οι ακόλουθες συνοριακές συνθήκες στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα:

1. $C_i = C_{0i}$ στην είσοδο του αντιδραστήρα ώστε να μην υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης στους οριακούς «χώρους» αμέσως πριν και μετά το στόμιο της εισόδου
2. $-n \cdot D_i \nabla c_i = 0$

Οι μη επιφανειακές αντιδράσεις [(3), (5)] σε χαμηλές πιέσεις μπορούν να εκκινήσουν με θερμικό φορτίο που προσφέρεται στις αέριες μάζες και με θερμοκρασία wafer στους 370°C, μια τιμή όμως στην οποία οι επιφανειακές δράσεις [(1),(2),(4)] δεν μπορούν να ξεπεράσουν την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίησή τους. Το θερμοδυναμικό φράγμα μπορεί να ξεπεραστεί ακόμα και στους 610°C αλλά η στρώση του πυριτίου που θα δημιουργηθεί σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία θα είναι κυρίως άμορφη και ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου πολύ χαμηλός. Το γεγονός αυτό παρατείνει τον χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα, παράλληλα όμως και δίνει τη δυνατότητα σε μόρια υδρογόνου (H_2) και άλλες ξένες ενώσεις να παγιδευτούν στο σχηματιζόμενο φιλμ. Συνεπώς προτιμάται θερμοκρασία άνω των 650°C για την επιφάνεια αντίδρασης, ενώ για τα αέρια επιβάλλονται θερμοκρασίες κάτω των 350°C ώστε να μην υπάρξει χημική αλληλεπίδραση σε χώρο μακριά από το wafer (Filtvedt, 2012). Το γεγονός αυτό αναδεικνύεται και στη βιβλιογραφία, με μελέτες να υποδεικνύουν την αναλογία θερμοκρασίας και ρυθμού απόθεσης:



Διάγραμμα 5: Συσχέτιση θερμοκρασίας wafer (T_w) - ρυθμού απόθεσης ($\text{\AA}/\text{min}$) (Koronaki, 2014).

Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης και ρυθμού απόθεσης. Σύμφωνα με την γραφική παράσταση, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του υποστρώματος, τόσο μεγαλώνει και ο ρυθμός απόθεσης. Ο μεγαλύτερος ρυθμός απόθεσης γενικά προτιμάται καθότι βελτιώνει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η διεργασία και δημιουργείται το τελικό προϊόν. Συνεπώς, στην μελέτη των αποτελεσμάτων εξετάζεται η (μέση) θερμοκρασία που αναπτύσσεται πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης, γνωρίζοντας ότι από πλευράς ταχύτητας απόθεσης προτιμάται μια υψηλότερη θερμοκρασία. Σημαντική παράμετρος αποτελεί η ομοιομορφία του πάχους της μεμβράνης, η οποία για μεγαλύτερη ανισοκατανομή της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη ανομοιομορφία του πάχους του υμενίου (Koronaki, 2014).

4 Στόχος της εργασίας και εισαγωγικές παρατηρήσεις

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η κατάργηση της περιοδικότητας των λύσεων για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας. Οι συνθήκες αυτές έχουν επιλεγεί με βάση το υπολογιστικό μοντέλο που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3.4. Για την κατάργηση της περιοδικότητας, θα εξεταστεί η λύση της επιβολής περιστροφικής κίνησης στην επιφάνεια αντίδρασης του κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα όπως αυτός έχει μοντελοποιηθεί στο περιβάλλον του COMSOL Multiphysics 5.3a.

Συνεπώς, ως πρώτο βήμα θα γίνει μια η αποτύπωση της περιοδικότητας και επεξήγηση της μεθόδου με την οποία καταγράφεται. Στη συνέχεια αναλύεται η μεθοδολογία που εφαρμόζεται για τον υπολογισμό των μεγεθών (πλάτος, περίοδος) που χαρακτηρίζουν μια ταλάντωση και πώς η περιστροφική κίνηση, όσο αυξάνεται ταχύτητά της, μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη και τελικά οδηγεί σε μόνιμη κατάσταση (steady state).

Οι προσομοιώσεις του COMSOL Multiphysics 5.3a ορίζονται ως χρονικά μεταβαλλόμενες (time dependent), ώστε να είναι εφικτή η καταγραφή της μεταβολής των δεδομένων που αποδίδονται από το λογισμικό. Η μεταβολή αυτή, εφόσον παρουσιάζει ένα επαναλαμβανόμενο μοτίβο, αποτελεί τεκμήριο της περιοδικότητας. Για τις προσομοιώσεις επιλέγονται συνθήκες λειτουργίας πίεσης εισόδου (0.025Pa) και θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης (από 725K έως 1250K) οι οποίες να συμβαδίζουν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία και να αποτελούν αντιπροσωπευτική προσομοίωση πραγματικών διεργασιών CVD στο εργαστήριο ή την παραγωγική μονάδα.

Η περιστροφική κίνηση της επιφάνειας αντίδρασης δεν οδηγεί σε κατάρρευση της περιοδικότητας για οποιαδήποτε τιμή συχνότητας περιστροφής. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, η συχνότητα περιστροφής επιβάλλεται αρχικά με τιμή 0.1/s και στη συνέχεια αυξάνεται βηματικά κατά 0.1/s έως ότου καταργηθεί η ταλαντωτική συμπεριφορά. Η τιμή εκείνη που καταργεί την περιοδικότητα και οδηγεί σε κατάσταση ισορροπίας, αποτελεί την κρίσιμη ταχύτητα. Σκοπός της εργασίας είναι ο εντοπισμός της κρίσιμης συχνότητας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης κρατώντας σταθερή την πίεση εισόδου. Κατόπιν αναλύονται οι διαφορές μεταξύ των τιμών κρίσιμης συχνότητας που υπολογίζονται, ώστε να διεξαχθεί κάποιο συμπέρασμα με ισχύ για ένα μεγάλο εύρος τιμών συνθηκών λειτουργίας του κατακόρυφου CVD αντιδραστήρα.

Εφόσον έχει ολοκληρωθεί η μελέτη της περιοδικότητας και η χρήση της περιστροφικής κίνησης της επιφάνειας αντίδρασης για την κατάργησή της, εξετάζεται η περίπτωση της αντιστροφής της φοράς περιστροφής: εφόσον μια (π.χ.) δεξιόστροφη περιστροφική κίνηση αποδειχθεί ευεργετική (εφόσον οδηγεί σε μόνιμη κατάσταση και πιο κοντά στη συμμετρία λύσεων), είναι πιθανό εάν προηγείται μιας αριστερόστροφης περιστροφής ίσου μέτρου να οδηγεί σε βελτιωμένα αποτελέσματα. Ακολουθεί η απάντηση στο ερώτημα της συνεχούς αντιστροφής φοράς για όσο διαρκεί η χρήση του αντιδραστήρα.

5 Αποτελέσματα Μελέτης Περιοδικότητας και Κρίσιμης Συχνότητας

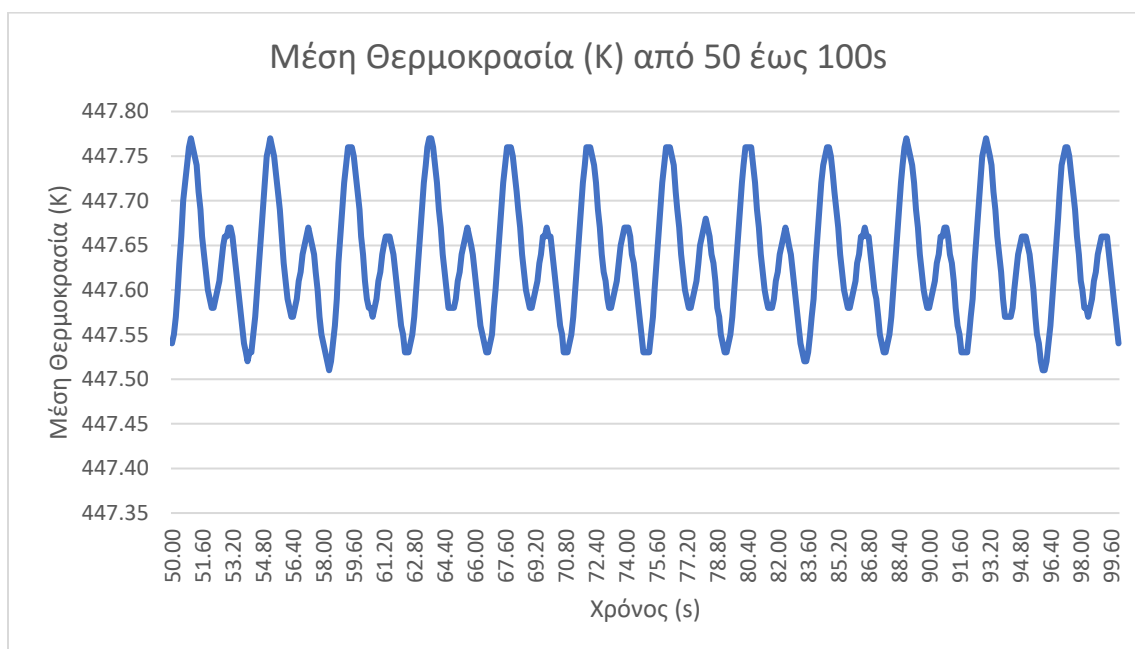
5.1 Περιοδικότητα και επιβολή περιστροφής

5.1.1 Παρατήρηση Περιοδικότητας μέσω Θερμοκρασίας

Το σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας προέρχονται από την προετοιμασία και υλοποίηση προσομοιώσεων αντιδράσεων χημικής απόθεσης ατμού (Chemical Vapor Deposition) και την εκτέλεση τους μέσω του λογισμικού COMSOL Multiphysics 5.3a. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για την ομαδοποίηση και χρήση τους σε περαιτέρω υπολογισμούς εισήχθησαν στο υπολογιστικό εργαλείο Microsoft Excel. Μέσω του Excel έχουν προκύψει και τα διαγράμματα που εμφανίζονται σε αυτό το κεφάλαιο της εργασίας, ώστε να οπτικοποιούνται τα αποτελέσματα και να υποστηρίζονται τα συμπεράσματα.

Σκοπός της εργασίας όπως προαναφέρθηκε είναι η παρατήρηση μεθόδων που θα επιτρέψουν το να ελαχιστοποιηθούν τα αποτελέσματα της δυναμικής των δύο αντικρουόμενων δράσεων που κατευθύνουν την πορεία της αντίδρασης: της άνωσης των θερμών μαζών του αέρα από τους κατώτερους χώρους του αντιδραστήρα σε υψηλότερους, και της εξαναγκασμένης ροής των αερίων προς την επιφάνεια αντίδρασης. Σε πρώτο λοιπόν στάδιο, εξετάζεται η αντίδραση CVD χωρίς κάποια επιπλέον παρέμβαση στη διεργασία.

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται η περιοδική συμπεριφορά των λύσεων, πρόβλημα το οποίο έχει άμεση επίπτωση και στις βιομηχανικές εφαρμογές χημικής απόθεσης ατμού.



Διάγραμμα I: Μέση Θερμοκρασία (K) από 50 έως 100s, $T_{wafer} = 1250K$

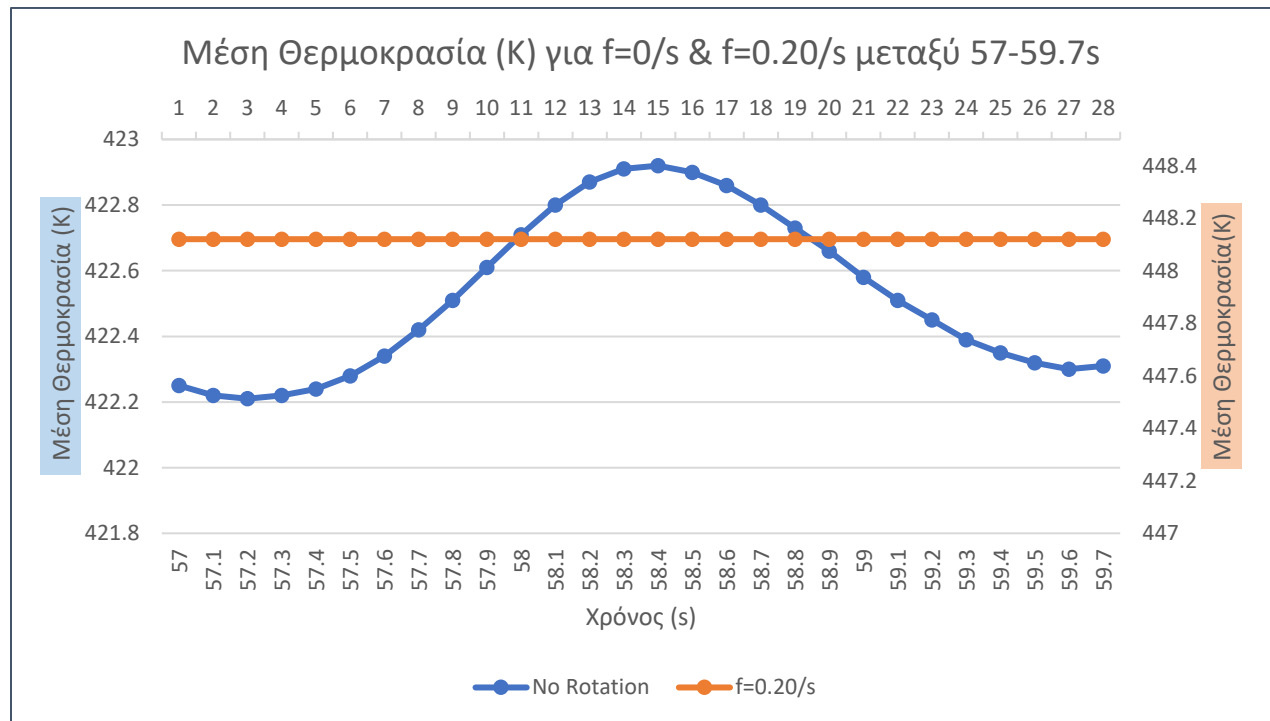
Το Διάγραμμα I αποτυπώνει και γραφικά την περιοδική συμπεριφορά των θερμοκρασιακών τιμών που καταγράφονται στο περιβάλλον του COMSOL. Το χρονικό διάστημα είναι αντιπροσωπευτικό της διεργασίας ενώ παράλληλα η μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης ένα μέγεθος που αποτυπώνει με ακρίβεια την περιοδικότητα της. Στόχος των ερευνητών είναι να εξαλειφθεί η περιοδικότητα και να οδηγείται το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση (steady state).

Για τον έλεγχο της συμπεριφοράς του συστήματος που αναπτύσσεται στον CVD αντιδραστήρα, αλλά και για τον υπολογισμό μεγεθών που ενδιαφέρουν την διπλωματική εργασία, χρησιμοποιούνται δεδομένα μέσης θερμοκρασίας σε Kelvin. Εφόσον η προσομοίωση πραγματοποιείται στο περιβάλλον του λογισμικού COMSOL Multiphysics 5.3a σε 3 διαστάσεις, τα δεδομένα θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται αφορούν τη μέση θερμοκρασιακή τιμή η οποία αναπτύσσεται στο χωρίο που ορίζεται πάνω από την θερμαινόμενη επιφάνεια αντίδρασης. Συνεπώς, στο σύνολο του κεφαλαίου των Βασικών Αποτελεσμάτων, αλλά και μετέπειτα στην εργασία, ο όρος «θερμοκρασία» και κάθε θερμοκρασιακή τιμή που εμφανίζεται σε πίνακες ή διαγράμματα θα αφορά μέση θερμοκρασία σε Kelvin. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η θερμοκρασία που επιβάλλεται στην επιφάνεια αντίδρασης (wafer) ως αρχική συνθήκη της διεργασίας, η οποία έχει καθολική ισχύ.

5.1.2 Επιβολή Περιστροφής στο Wafer του Αντιδραστήρα

Όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό κομμάτι της διεργασίας, στη βιβλιογραφία καταγράφονται εδώ και μερικά χρόνια τα θετικά αποτελέσματα της περιστροφικής κίνησης του wafer του αντιδραστήρα (Santen, 2000). Αναλυτικότερα, η περιστροφική αυτή κίνηση οδηγεί το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας (steady state) έναντι της ταλαντωτικής συμπεριφοράς (oscillation) που θα κατέληγε η διεργασία για τα ίδια δεδομένα πίεσης και θερμοκρασίας χωρίς την περιστροφή.

Η δυναμική αυτή αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα Μέσης Θερμοκρασίας (K) – Χρόνου (s):



Διάγραμμα II: Σύγκριση μέσης θερμοκρασίας (K) στο διάστημα 57-59.7s

Η ταλαντωτική συμπεριφορά προφανώς δεν μπορεί να γίνει εμφανής από ένα τόσο μικρό χρονικό διάστημα, αλλά σε βάθος 100s οι υπολογισμοί βάσει των αποτελεσμάτων που απέδωσε το COMSOL δείχνουν ταλάντωση με πλάτος (Amplitude) 0.36K και περίοδο (Oscillation Period) ίση με 2.4s. Έχει χρησιμοποιηθεί διάγραμμα με δύο κατακόρυφους άξονες, παρόλο που όλες οι τιμές έχουν τις ίδιες μονάδες μέτρησης και αντιπροσωπεύουν το ίδιο μέγεθος (μέση θερμοκρασία) καθότι οι μεταβολές ανά 0.1s είναι της τάξης του 10^{-5} . Εφόσον οι τιμές των δύο γραφικών παραστάσεων δεν ακολουθούν κοινή πορεία, οι μεταβολές που καταγράφονται δεν θα ήταν ορατές εάν είχε χρησιμοποιηθεί ένας κοινός άξονας Μέσης Θερμοκρασίας (K).

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, και αναλύεται περαιτέρω στη συνέχεια του κεφαλαίου, η ταλαντωτική μεν, αλλά με σταθερές τιμές πλάτους και συχνότητας συμπεριφορά ορισμένων διεργασιών δεν εγκαθίσταται άμεσα, αλλά έπειτα από ένα (μεταβαλλόμενο ανά διεργασία) χρονικό διάστημα. Ως εκ τούτου, σε κάθε υπολογισμό κάποιου χαρακτηριστικού μεγέθους της ταλάντωσης που εμφανίζουν οι λύσεις των χρονικά μεταβαλλόμενων προσομοιώσεων, λαμβάνονται υπ' όψη μόνο τιμές μετά το πέρας 50s, έως και τα 100s όπου λήγει η προσομοίωση. Σημειώνεται ότι το βήμα παραμένει 0.01s. Η περίοδος της ταλάντωσης υπολογίστηκε από τη διαφορά των χρονικών στιγμών που εμφανίζονται οι τιμές οι οποίες έδωσαν τοπικά μέγιστες και ελάχιστες τιμές θερμοκρασίας. Εφόσον αυτές αποτελούν ένα τοπικό μέγιστο και ένα τοπικό ελάχιστο, η περίοδος θα ισούται με το διπλάσιο της διαφοράς αυτής. Το πλάτος υπολογίστηκε ως η μέση τιμή της μέγιστης και ελάχιστης τιμής T που εμφανίστηκαν στα 50s που επιλέχθηκαν. Η βηματική προσέγγιση της προσομοίωσης μπορεί να μην αποδίδει δύο τιμές, για παράδειγμα δύο ακρότατα, ακριβώς ίσα μετά το χρονικό διάστημα που ισούται με μια περίοδο, αλλά να υπάρχει κάποια διαφοροποίηση σε επίπεδο ακρίβειας δύο δεκαδικών. Συνεπώς ο υπολογισμός της περιόδου ταλάντωσης δεν γίνεται με απευθείας μέτρηση του χρόνου ανάμεσα σε δύο ίσες τιμές θερμοκρασίας. Υπολογίζεται μέσω της χρονική διαφορά ανάμεσα σε δύο ακρότατα.

Αναλυτικότερα οι τύποι:

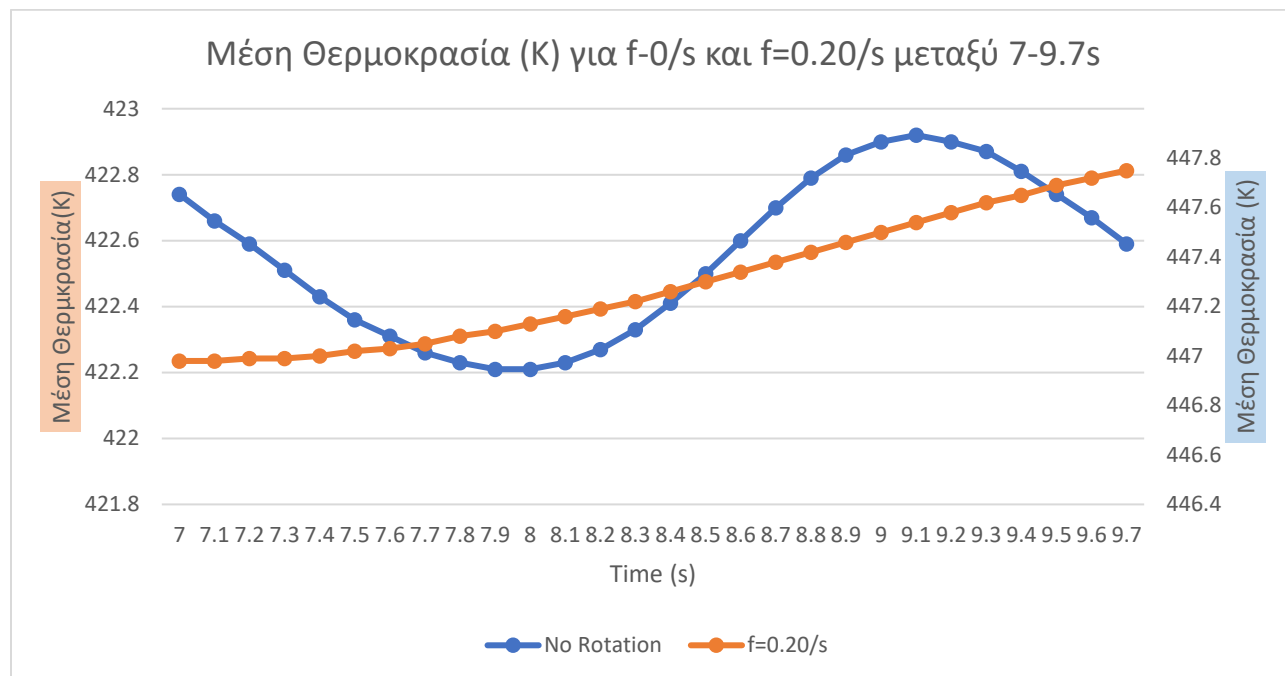
$$\text{Περίοδος Ταλάντωσης} = 2 \times |t1 - t2| \quad (5-1)$$

$$\text{Πλάτος Ταλάντωσης} = \frac{T_{max} - T_{min}}{2} \quad (5-2)$$

Όπου t1, t2 οι χρονικές στιγμές σε (s) που αντιστοιχούν στις T_{max}, T_{min} (K).

Με βάση το ίδιο σετ δεδομένων χρόνου-θερμοκρασίας, μπορεί να εξεταστεί και η χρονική διάρκεια που αναμένεται να εμφανιστεί το θερμοκρασιακό σημείο στο οποίο θα επέλθει ισορροπία. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, για τον υπολογισμό μεγεθών που περιγράφουν τη διεργασία, δεν χρησιμοποιείται το σύνολο των τιμών, αλλά μόνο αυτές που προκύπτουν από τη μέση της διεργασίας μέχρι το τέλος της προσομοίωσης. Εφόσον το βήμα της χρονικά μεταβαλλόμενης προσομοίωσης είναι 0.1s, και ως χρόνος τερματισμού έχει οριστεί τα 100s, το χρονικό διάστημα 50s έως 100s αποδίδει 500 τιμές για την θερμοκρασία στην επιφάνεια αντίδρασης, ένα δείγμα που κρίνεται παραπάνω από ικανό να προσφέρει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σε επερχόμενους υπολογισμούς και συμπεράσματα. Σε χρονικό διάστημα όπου δεν έχει παρέλθει αρκετός χρόνος θα εντοπιστούν

εμφανείς διαφορές. Πράγματι, σε αντίθεση με τη γραφική παράσταση του Διαγράμματος II, η γραφική παράσταση του Διαγράμματος III για τη μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται για την ίδια ταχύτητα περιστροφής ($f=0.20/s$) σε ίδιας διάρκειας αλλά πρώιμο χρονικό διάστημα, δεν αποτελεί σε καμία περίπτωση ένδειξη συστήματος που οδηγείται σε μόνιμη κατάσταση. Η τιμή της θερμοκρασίας δεν παραμένει σταθερή, αντίθετα μεταβάλλεται συνεχώς. Συμπερασματικά, ακόμα και για τιμές συχνότητας περιστροφής που καταργούν την περιοδικότητα, η κατάρρευση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς δεν γίνεται άμεσα αλλά έπειτα από ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα.



Διάγραμμα III: Σύγκριση Μέσης Θερμοκρασίας (K) για $f=0/s$, $f=0.20/s$ μεταξύ 7.0s-9.7s

Παρομοίως με το Διάγραμμα II, έχουν οριστεί 2 άξονες Μέσης Θερμοκρασίας (K) στο Διάγραμμα III, ώστε να είναι εμφανείς οι μεταβολές των τιμών.

Τα παραπάνω δεδομένα αποτελούν αφορμή να τεθεί το ζήτημα, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια, της συχνότητας εκείνης όπου θα επιτρέψει στον χειριστή ενός αντιδραστήρα CVD να έχει το βέλτιστα αποτελέσματα. Ως πρώτο κριτήριο εξετάζεται η κρίσιμη συχνότητα, δηλαδή η συχνότητα περιστροφής η οποία θα οδηγήσει μετά από ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα στην κατάρρευση της περιοδικότητας και την επικράτηση ισορροπίας (steady state).

Ακόμα, το Διάγραμμα III αποτελεί ένδειξη ότι η επιβολή περιστροφικής κίνησης στην επιφάνεια αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την αυξητική πορεία της μέσης θερμοκρασίας όσο μεγαλώνει και το χρονικό διάστημα που έχει παρέλθει από την έναρξη της προσομοίωσης, έως ότου επέλθει η μόνιμη κατάσταση. Το πόρισμα αυτό αναλύεται περαιτέρω στο υποκεφάλαιο 5.2.2 με τη βοήθεια του Διαγράμματος V.

5.2 Πλάτος Περιοδικότητας, Μέση Θερμοκρασία και Κρίσιμη Συχνότητα

5.2.1 Πλάτος Περιοδικότητας

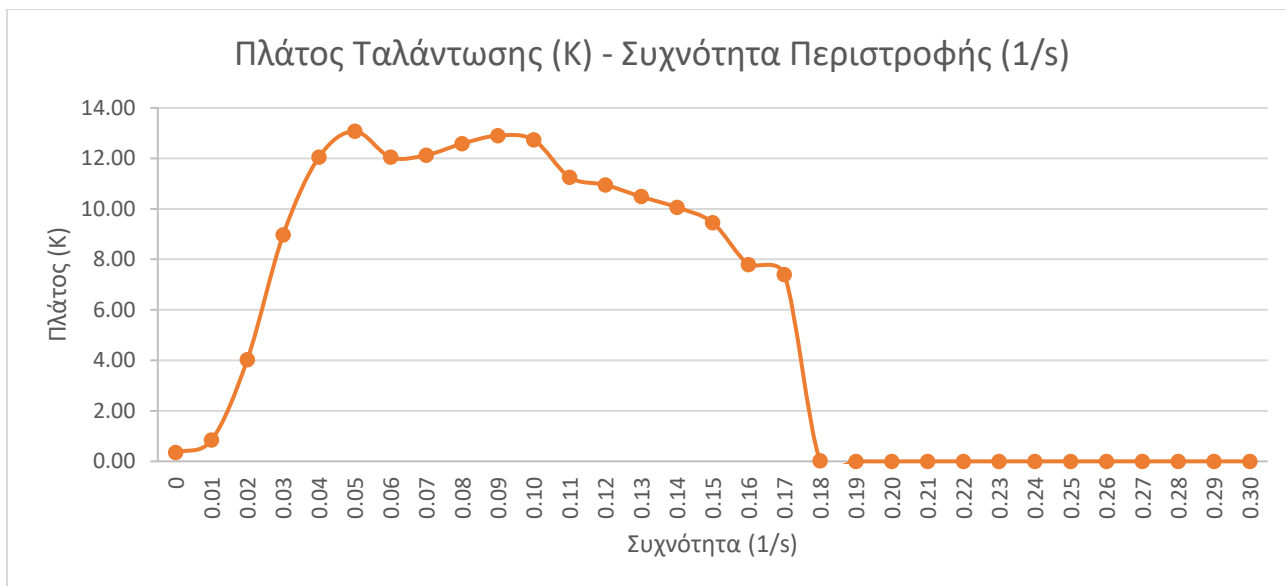
Η εξάλειψη της περιοδικότητας εξασφαλίζεται με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής που επιβάλλει στο σύστημα ο χειριστής, όπως αναδεικνύει το Διάγραμμα I. Η μεταβολή δεν γίνεται αμέσως, αλλά όταν η συχνότητα περιστροφής φτάσει κάποια συγκεκριμένη, κρίσιμη τιμή. Η κρίσιμη συχνότητα είναι η σημαντικότερη τιμή που οφείλει να γνωρίζει ο χειριστής ενός CVD Reactor σε συνθήκες λειτουργίας που προβλέπουν την εμφάνιση περιοδικότητας, καθότι οποιαδήποτε επιβολή μικρότερης συχνότητας περιστροφής δεν οδηγεί σε μόνιμη κατάσταση. Η ταλαντωτική αυτή έκφραση των αποτελεσμάτων, όπως έχει αναλυθεί στο θεωρητικό μέρος, αλλά κυρίως όπως αποτυπώνεται με υπολογισμούς σε επόμενο κεφάλαιο της εργασίας, οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερη ασυμμετρία σε σχέση με τις λύσεις σημείου ισορροπίας (steady state solutions). Επαγωγικά, η στασιμότητα του wafer ή η επιβολή περιστροφής του με συχνότητα μικρότερη της κρίσιμης, οδηγεί σε μεγαλύτερη ασυμμετρία και φθίνουσα ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Η εύρεση της κρίσιμης συχνότητας μπορεί γίνει με δύο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος αφορά την κατασκευή μιας αλγοριθμικής διαδικασίας όπου για κάθε σετ δεδομένων θερμοκρασίας-χρόνου και για κάθε τιμή ταχύτητας περιστροφής που εφαρμόζεται, επισημαίνει τη χρονική στιγμή στην οποία η θερμοκρασία σταθεροποιείται και δεν μεταβάλλεται ξανά έως το τέλος των 100s της προσομοίωσης. Φυσικά, η θερμοκρασία της επιφάνειας αντίδρασης CVD μπορεί να φτάσει στη θερμοκρασία όπου αποτελεί εν τέλει τη θερμοκρασία ισορροπίας, αλλά να μεταβληθεί προτού καταλήξει εκ νέου στη θερμοκρασία ισορροπίας και ισορροπήσει οριστικά. Συνεπώς, ο έλεγχος για το αν μια τιμή θερμοκρασίας είναι η πραγματική θερμοκρασία ισορροπίας, γίνεται στο υπολογιστικό εργαλείο MS Excel συγκρίνοντας την με όλες τις επόμενες τιμές. Εάν δεν υπήρχε κάποια διαφοροποίηση, τότε και μόνο καταγράφεται ως θερμοκρασία σε steady state. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως μηχανισμός επαλήθευσης της δεύτερης μεθόδου.

Η δεύτερη μέθοδος λειτουργεί υπολογίζοντας για κάθε προσομοίωση, όσο αυξάνεται βηματικά η ταχύτητα περιστροφής, το πλάτος της περιοδικότητας. Για τον υπολογισμό του πλάτους έχει χρησιμοποιηθεί ο τύπος:

$$\text{Πλάτος Ταλάντωσης} = \frac{T_{max} - T_{min}}{2}$$

Συμπερασματικά, εφόσον η κατάρρευση της περιοδικότητας οδηγεί σε steady state, η μέγιστη με την ελάχιστη θερμοκρασία που εντοπίζονται στα δεδομένα που έχουν περαστεί στο MS Excel πρέπει να ταυτίζονται, καθότι δεν προβλέπεται να υπάρχει οποιαδήποτε μεταβολή. Κατά συνέπεια, το πλάτος, όπως προκύπτει από τον παραπάνω υπολογισμό, είναι μηδέν. Σημειώνεται ότι η πρώτη μέθοδος που εφαρμόστηκε δειγματοληπτικά ως μηχανισμός επαλήθευσης, επιβεβαιώνει την ακρίβεια αυτής της απλούστερης μεθοδολογίας. Με βάση το σκεπτικό αυτό, προέκυψε το Διάγραμμα I, προς μελέτη της συσχέτισης πλάτους-συχνότητας περιστροφής. Η συχνότητα αυξάνεται βηματικά, ανά 0.01/s:



Διάγραμμα IV: Πλάτος Ταλάντωσης (K) - Συχνότητα Περιστροφής (1/s).

Μερικές παρατηρήσεις που προκύπτουν με βάση τις πληροφορίες που αποτυπώνονται στο Διάγραμμα IV αφορούν καταρχάς την σκιαγράφιση της πορείας που ακολουθεί το πλάτος της περιοδικότητας, όσο αυξάνεται η ταχύτητα με την οποία ο χειριστής έχει επιβάλει στην επιφάνεια αντίδρασης. Αρχικά, για πολύ μικρές τιμές $f(1/s)$, το πλάτος έχει μικρές τιμές, ενώ όσο αυξάνεται η συχνότητα περιστροφής, αυτό αυξάνεται. Ακολουθεί μια περιοχή τιμών ταχύτητας περιστροφής οι οποίες αποφέρουν πολύ ήπιες μεταβολές, και κατόπιν, με περαιτέρω αύξηση της περιστροφικής ταχύτητας, παρατηρείται απότομη μείωση έως ότου το πλάτος της ταλάντωσης μηδενίζεται.

Σε πρακτικούς όρους, η διεργασία αναμένεται να αποφέρει καλύτερα αποτελέσματα, σε όρους ποιότητας του τελικού προϊόντος, εφόσον δεν είναι εφικτό να αποφευχθεί η ασυμμετρία λύσεων, για πολύ χαμηλές τιμές συχνότητας περιστροφής. Η δυνατότητα γενίκευσης ή μη του συμπεράσματος αυτού ελέγχεται παρακάτω στην εργασία. Το διάγραμμα προκύπτει από τις προσομοιώσεις CVD αντιδραστήρα για πίεση εισόδου αερίων 0.00258Pa και θερμοκρασία επιφάνειας 1100K.

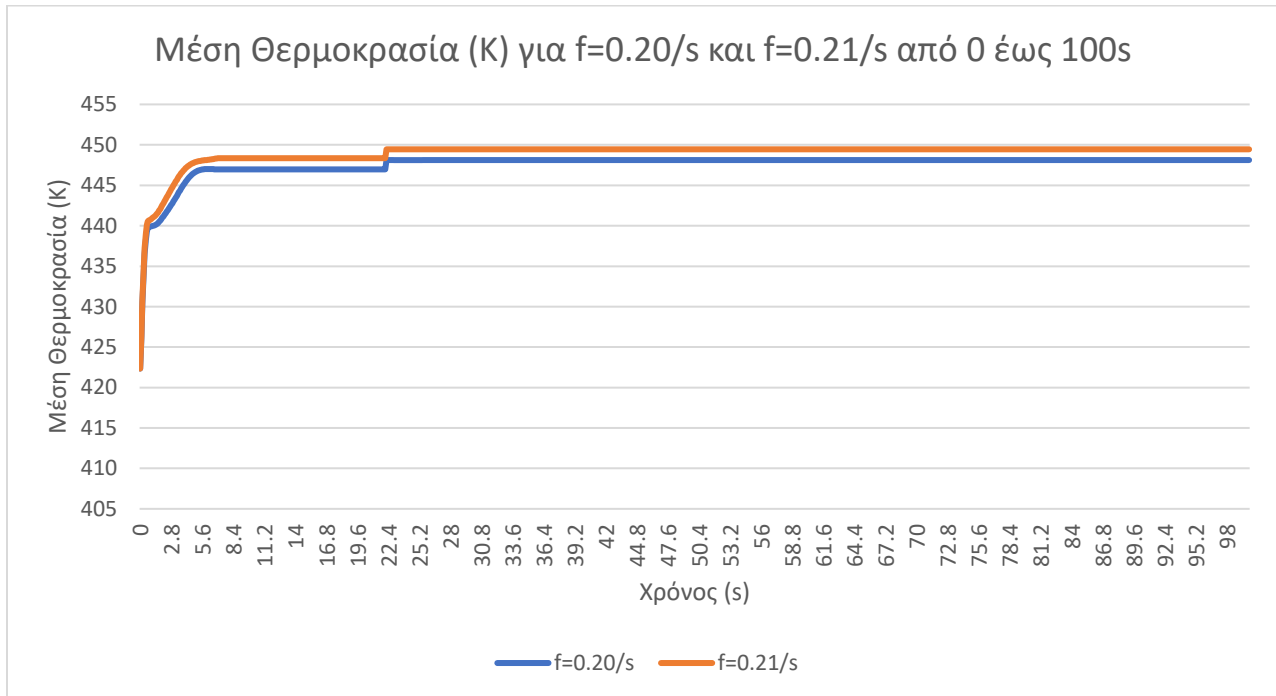
Το σημαντικό μέγεθος το οποίο είναι σκόπιμο να διερευνηθεί είναι η κρίσιμη συχνότητα, δηλαδή η ελάχιστη συχνότητα περιστροφής του wafer που σπάει την περιοδικότητα των λύσεων και οδηγεί το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Γίνεται αναφορά σε περιοδικότητα και όχι ασυμμετρία λύσεων, διότι όπως θα εξεταστεί στο κεφάλαιο 5.6 της εργασίας, η περιοδικότητα οδηγεί μεν σε ασυμμετρία, ακόμα όμως και αν η περιοδικότητα σπάσει, οι λύσεις μόνιμης κατάστασης δεν είναι συμμετρικές.

Για τη διερεύνηση της κρίσιμης συχνότητας, το Διάγραμμα IV πληροφορεί τον ερευνητή ότι η πρώτη τιμή συχνότητας περιστροφής, που έχει τιμή 0 στον άξονα του Πλάτους ταλάντωσης, είναι η $f=0.18/s$, με επίπεδο ακρίβειας 2 δεκαδικών ψηφίων. Συνεπώς από την τιμή 0.18/s και όσο αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής, η διεργασία ισορροπεί και δεν εμφανίζει περιοδικότητα.

5.2.2 Μέση Θερμοκρασία

Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως η οποιαδήποτε μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής κατά τη λειτουργία του CVD αντιδραστήρα, αν το σύστημα βρισκόταν σε ισορροπία και φτάσει σε νέο steady state, είναι ομαλή. Η διαταραχή που επέβαλε ο χειριστής του συστήματος, διαταράσσει την

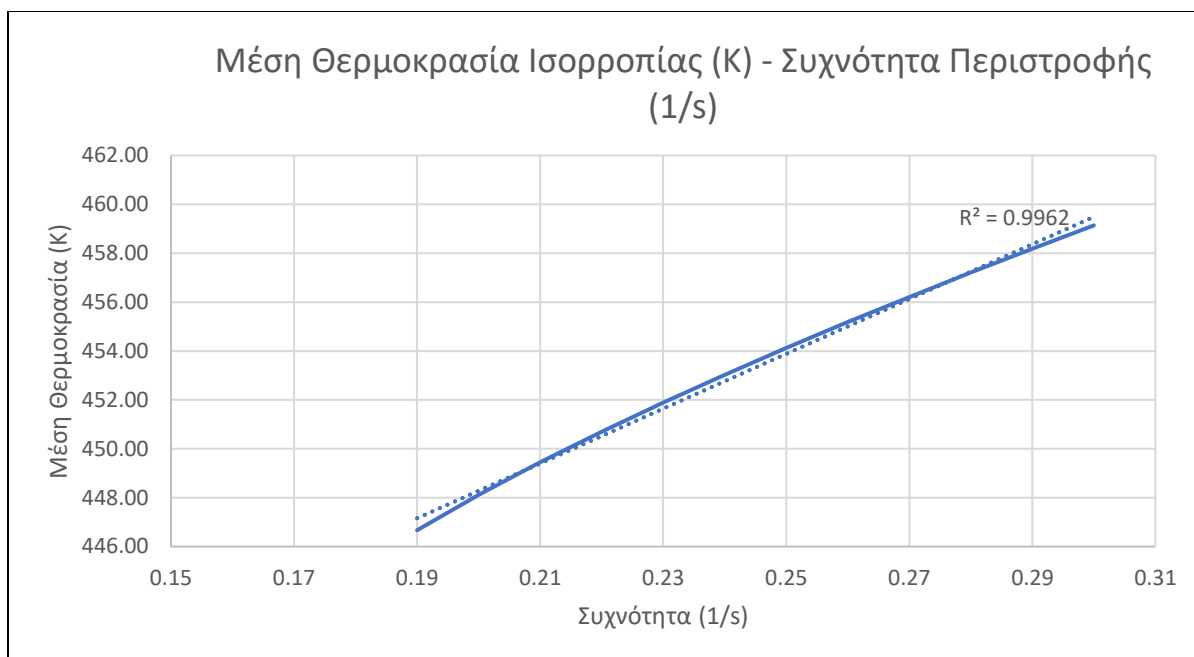
προηγούμενη ισορροπία και το αντιπροσωπευτικό μέγεθος (μέση θερμοκρασία) φτάνει ομαλά στην επόμενη μόνιμη τιμή της. Με το υπολογιστικό εργαλείο MS Excel, συγκρίθηκε κάθε τιμή μέσης θερμοκρασίας που εμφανίζεται την ίδια χρονική στιγμή (s), στις 2 προσομοιώσεις μέσω του Διαγράμματος V. Κάθε τιμή μέσης θερμοκρασίας που ανήκει στην ίδια χρονική στιγμή για $f=0.21/s$ φαίνεται μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για $f=0.20/s$:



Διάγραμμα V: Σύγκριση τιμών Μέσης Θερμοκρασίας (K), $f=0.20/s$ και $f=0.21/s$ από 0s έως 100s.

Οι γραφικές παραστάσεις του Διαγράμματος V επαληθεύουν το γεγονός ότι η τιμή μέσης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται είναι μεγαλύτερη για την τιμή $f=0.21/s$ σε σχέση με την μικρότερη ταχύτητα περιστροφής $f=0.20/s$, για κάθε χρονική στιγμή κατά την προσομοίωση της CVD διεργασίας. Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον σημείο του Διαγράμματος V αποτελεί η απότομη αύξηση που παρατηρείται στην μέση θερμοκρασία και για τις δύο τιμές συχνότητας περιστροφής, σχεδόν στο ίδιο χρονικό σημείο. Η συμπεριφορά αυτή αναλύεται παρακάτω, όπου εξετάζεται η συσχέτιση της μέσης θερμοκρασίας με την περιοδικότητα.

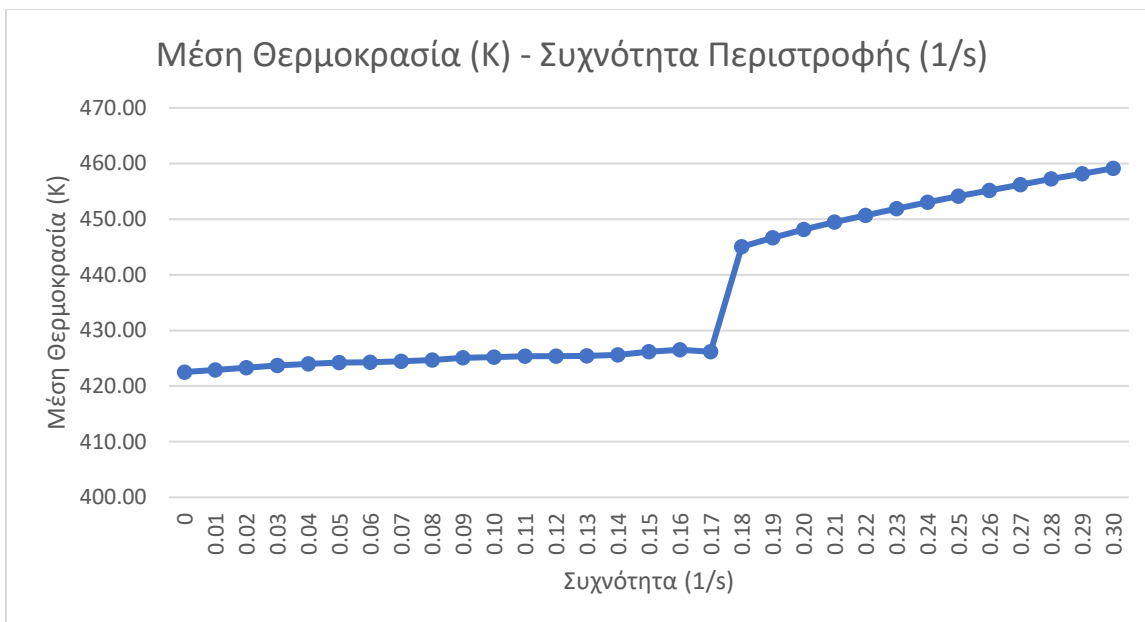
Ακόμη, η αύξηση της συχνότητας της εξαναγκασμένης περιστροφής του wafer, παρατηρείται ότι οδηγεί σε υψηλότερη μέση θερμοκρασία καθολικά, άρα και στην κατάσταση ισορροπίας (steady state average temperature). Για τις διεργασίες που εξετάζονται, η θερμοκρασία ισορροπίας αυξήθηκε από τους 448.12K στους 449.45K. Η ανάλυση αυτή μπορεί να επεκταθεί και σε όλες τις τιμές f ανώτερες της κρίσιμης συχνότητας, ώστε να καταγραφεί η πορεία της μέσης θερμοκρασίας κατάστασης ισορροπίας (K), μέσω του Διαγράμματος VI:



Διάγραμμα VI: Συσχέτιση Μέσης Θερμοκρασίας στην Ισορροπία (K) - Συχνότητας (1/s).

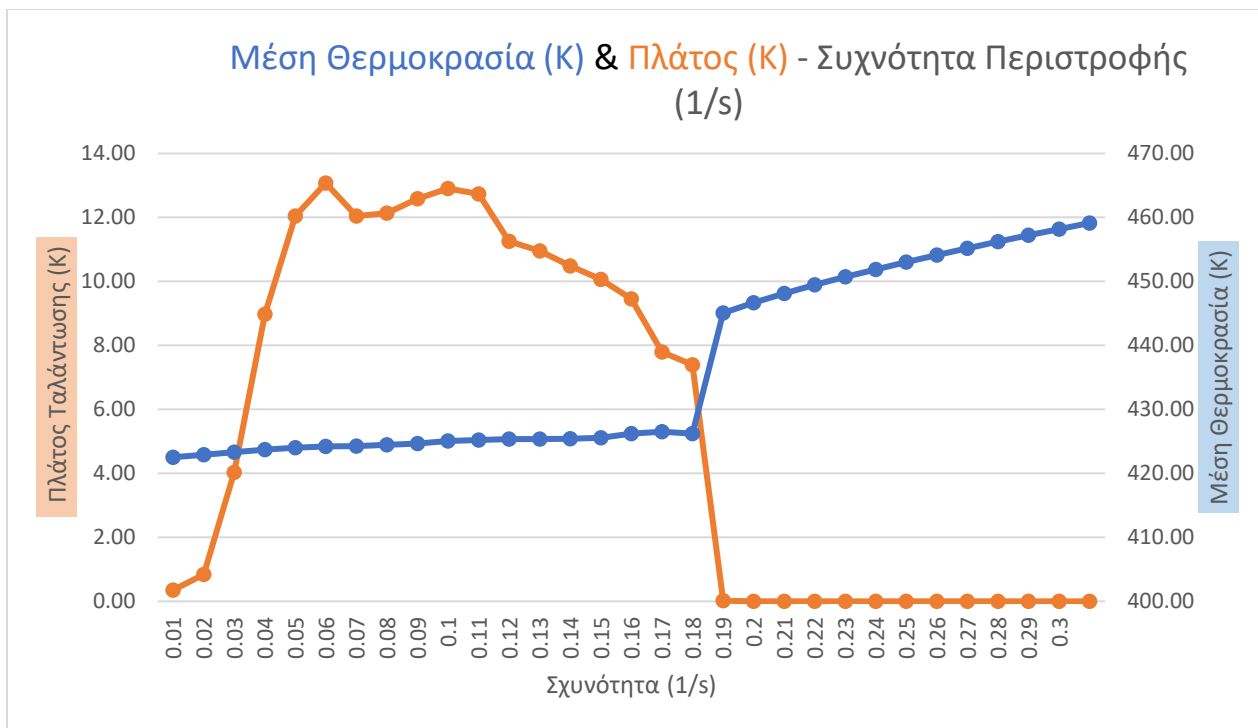
Στο Διάγραμμα VI καταγράφεται η πορεία της μέσης θερμοκρασίας ισορροπίας που υπολογίζεται στις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν με το λογισμικό COMSOL Multiphysics 5.3a. Περιλαμβάνονται μόνο διεργασίες που συσχετίζονται με τιμές συχνότητας περιστροφής από την κρίσιμη τιμή και μεγαλύτερες. Βάσει των γραφικών παραστάσεων του Διαγράμματος V η αναλογικότητα μέσης θερμοκρασίας ισορροπίας με την ταχύτητα περιστροφής ισχύει καθολικά. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 πλησιάζει εξαιρετικά κοντά τη μονάδα, συνεπώς πράγματι, η καμπύλη που χαράσσεται από τα -ασυνεχή- δεδομένα, καθώς και η γραμμική εξίσωση που την χαρακτηρίζει, μπορεί να αποτελέσει ένα ασφαλές μέσο πρόβλεψης της πραγματικής τιμής μέσης θερμοκρασίας ισορροπίας που θα προκύψει από κάποια συχνότητα περιστροφής μεταξύ των τιμών που εξετάστηκαν.

Ταυτόχρονα, με χρήση του μέσου όρου -εφόσον για f μικρότερες της κρίσιμης δεν υπάρχει θερμοκρασία ισορροπίας-, γίνεται μελέτη για το σύνολο των προσομοιώσεων, συμπεριλαμβανόμενων και της προσομοίωσης της CVD αντίδρασης χωρίς επιβολή περιστροφής. Η μέση θερμοκρασία υπολογίζεται με τις τιμές για το δεύτερο μισό της προσομοίωσης στο COMSOL, από 50 έως 100s. Με αυτόν τον τρόπο ο μέσος όρος που προκύπτει είναι αντιπροσωπευτικός της διεργασίας όπως αυτή ορίζεται από τις παραμέτρους που έχουν οριστεί, καθώς οι αρχικές τιμές, ανεξάρτητα από το αν καταλήγουν σε ισορροπία ή σε περιοδικότητα, αποτελούν σε σημαντικό βαθμό στατιστικό «θόρυβο». Αποτελούν σήματα της άμεσης αντίδρασης του συστήματος στη διαταραχή, και δεν το χαρακτηρίζουν. Το χρονικό διάστημα εντός του οποίου οι διεργασίες καταλήγουν στη μόνιμη κατάσταση τους ποικίλει. Για τις παραμέτρους 1100K θερμοκρασία επιφάνειας, 0.00258Pa πίεση εισόδου, οι διεργασίες με συχνότητα περιστροφής ίση ή μεγαλύτερη της κρίσιμης, έως το πέρας των πρώτων 50s της προσομοίωσης, έχουν φτάσει όλες στην τιμή που θα ισορροπήσουν, συνεπώς η χρήση των δεδομένων από 50 έως 100s για τον υπολογισμό του μέσου όρου δεν θα οδηγήσει σε εσφαλμένες τιμές.



Διάγραμμα VII: Συσχέτιση Συχνότητας (1/s) – Μέσης Θερμοκρασίας (K).

Σε αντίθεση με το Διάγραμμα VI, το Διάγραμμα VII περιλαμβάνει θερμοκρασιακά δεδομένα για ένα πλήθος συχνοτήτων περιστροφής, ξεκινώντας από την ακινησία και φθάνοντας στα 0.30/s, με βήμα 0.01/s. Στο πρώτο κομμάτι της γραφικής παράστασης, ο θερμοκρασιακός μέσος όρος αυξάνεται παράλληλα με την συχνότητα περιστροφής. Η μεταβολή στη μέση θερμοκρασία είναι ελάχιστη, ακόμα κι από την ακινησία στην επιβολή περιστροφής με ταχύτητα 0.01/s. Το τμήμα αυτό της γραφικής παράστασης τελειώνει στην τιμή 0.17/s, συνεπώς περιλαμβάνει όλες τις τιμές εκείνες όπου υπάρχει σημαντική παλινδρομική συμπεριφορά. Ακολουθεί μια απότομη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας 4.43% για το σημείο που χαρακτηρίζει την συχνότητα $f=0.18/s$, ενώ από 0.00/s έως τα 0.17/s η αύξηση ήταν της τάξης του 0.87%. Κατόπιν ο θερμοκρασιακός μέσος όρος, ο οποίος ταυτίζεται και με την μέση θερμοκρασία ισορροπίας του συστήματος, αυξάνεται εκ νέου σε αναλογία με την ταχύτητα περιστροφής, όπως έχει αναλυθεί με βάση το Διάγραμμα VI. Η σύνδεση των παραπάνω πληροφοριών γίνεται πιο σαφής με την αποτύπωση της περιοδικότητας (μέσω του πλάτους ταλάντωσης) ταυτόχρονα με την γραφική παράσταση της μεταβολής θερμοκρασίας στο ίδιο διάγραμμα. Συνδυάζοντας τα Διαγράμματα IV και VII:



Διάγραμμα VIII: Μεταβολή Μέσης Θερμοκρασίας (K) - Πλάτους Ταλάντωσης (K) με τη Συχνότητα Περιστροφής (1/s). Το πρώτο κομμάτι (μέχρι $f=0.18$ 1/s) απεικονίζει περιοδικές λύσεις, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές το σύστημα φθάνει σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

Στο Διάγραμμα VIII γίνεται ταυτόχρονη απεικόνιση της πορείας που ακολουθούν τόσο το πλάτος της περιοδικότητας που εμφανίζεται στην CVD διεργασία όσο και η μέση θερμοκρασία όπως παρουσιάστηκε στο Διάγραμμα VII. Οι δύο γραφικές παραστάσεις έχουν τοποθετηθεί σε σύστημα με δύο κατακόρυφους άξονες. Τα δεδομένα του πλάτους ταλάντωσης είναι διαφορετικής τάξης μεγέθους, άρα για να είναι χρηστικό το διάγραμμα προστέθηκε και ο δεύτερος άξονας γ'γ. Και τα δύο μεγέθη μοιράζονται τις ίδιες μονάδες μέτρησης (θερμοκρασίας) χωρίς να υπάρχει κάποια μαθηματική/ποσοτική συσχέτιση ανάμεσα τους, εφόσον δεν παρατηρείται κάποια κοινή ή ανάλογη πορεία των τιμών τους. Ποιοτικά όμως, όσο αυξάνεται η τιμή της συχνότητας αντίδρασης, η πορεία που ακολουθούν επιβεβαιώνει τη σύνδεση της περιοδικότητας με την θερμοκρασία που αναπτύσσεται. Στο σημείο όπου, λόγω του μηδενισμού του πλάτους ταλάντωσης, φαίνεται να καταρρέει η περιοδικότητα, η μέση θερμοκρασία κάνει ένα «άλμα» σε μια περιοχή τιμών μεγαλύτερη από τις προηγούμενες, με τις ομαδοποιημένες (σε non steady ή steady state) μέσες θερμοκρασίες να παρουσιάζουν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους. Αντίστοιχα, το πλάτος ταλάντωσης μηδενίζεται (λύση μόνιμης κατάστασης).

Η πληροφορία των τιμών της θερμοκρασίας που αναμένεται να αναπτυχθούν για μια CVD διεργασία προκαθορισμένων συνθηκών, είναι απαραίτητη για τον χειριστή. Καταρχάς, λόγω περιορισμών του μηχανολογικού εξοπλισμού είναι πιθανό να πρέπει να περιοριστεί η λειτουργία του CVD αντιδραστήρα μέχρι ορισμένες τιμές θερμοκρασίας. Ένας ακόμα παράγοντας για την επιλογή της ταχύτητας περιστροφής είναι το κόστος λειτουργίας, εφόσον μεγαλύτερη συχνότητα περιστροφής απαιτεί και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και παράλληλα επιταχύνει τη φθορά του μηχανήματος. Η γνώση αυτή είναι χρήσιμη μόνο σε συνδυασμό με τον εντοπισμό της κρίσιμης συχνότητας, εφόσον η

χρήση του αντιδραστήρα με περιστρεφόμενη επιφάνεια αντίδρασης προτείνεται για τιμές ίσες ή μεγαλύτερες της $f_{critical}$.

5.2.3 Χρόνος Μεταβολής έως τη μόνιμη κατάσταση

Στη μελέτη της μέσης θερμοκρασίας του wafer, αναφέρεται ότι για κάθε προσομοίωση της CVD διεργασίας που καταλήγει σε ισορροπία (steady state), η τιμή στην οποία ισορροπεί οριστικά το σύστημα εμφανίζεται πριν ολοκληρωθεί το πρώτο μισό της προσομοίωσης, δηλαδή πριν το χρονικό όριο των 50s. Το χρονικό αυτό σημείο μπορεί να διαφέρει για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης εισόδου στον αντιδραστήρα, ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής που έχει επιβληθεί στην επιφάνεια αντίδρασης. Για να γίνει όμως ο έλεγχος αυτός στο MS Excel, πάνω στα δεδομένα που έχουν προέλθει από τις προσομοιώσεις του CVD αντιδραστήρα, είναι απαραίτητο αρχικά να οριστεί πότε μια τιμή επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί ως τιμή ισορροπίας. Σε μεταγενέστερο βήμα, καταγράφεται το χρονικό σημείο όπου φτάνει το σύστημα σε ισορροπία και εξετάζεται η μεταβολή του εάν αλλάξει η συχνότητα περιστροφής.

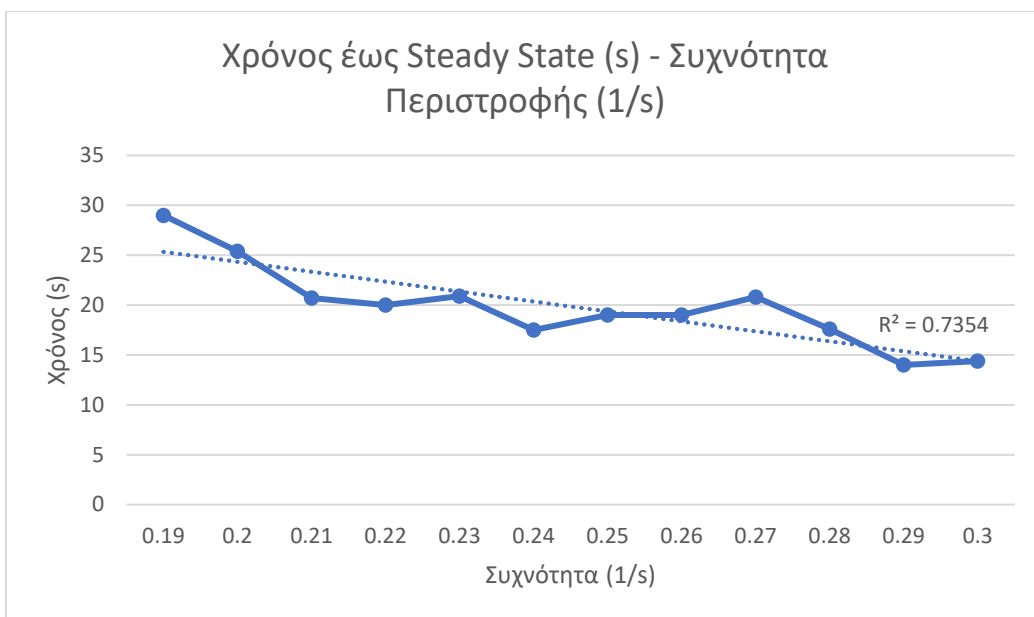
Στο αρχείο MS Excel στο οποίο έχουν καταχωρηθεί τα θερμοκρασιακά δεδομένα, με τον έλεγχο ισότητας μεταξύ διαδοχικών τιμών, προκύπτουν συνεχείς τιμές ίσες μεταξύ τους (με τον περιορισμό της υπολογιστικής ακρίβειας του λογισμικού), προτού φτάσει το σύστημα στο σημείο ισορροπίας. Επίσης, ακόμα κι αν φτάσει το σύστημα στην μέση θερμοκρασία που αποτελεί το αναμενόμενο σημείο ισορροπίας, η τιμή αυτή μπορεί να μεταβληθεί και να επανέλθει στην αναμενόμενη αρκετές φορές πριν επέλθει οριστικά ισορροπία (steady state). Για να βρεθεί λοιπόν μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή η οποία ορίζει τη φάση απόλυτης ισορροπίας, πρέπει να εντοπιστεί η τελευταία φορά που υπάρχει μεταβολή. Η μεταβολή αφορά επίπεδο ακρίβειας 2 δεκαδικών, ομοίως με τα δεδομένα θερμοκρασίας και τα μεγέθη που προκύπτουν στην έρευνα αυτή.

Η διαδικασία που εφαρμόζεται και προτείνεται είναι η ακόλουθη: Σε πρώτο χρόνο στο MS Excel ελέγχονται τα δεδομένα για μια στήλη, δηλαδή για μια τιμή ταχύτητας περιστροφής, και σε νέα στήλη τοποθετείται αντίστοιχα η χρονική στιγμή αναφοράς, εάν υπήρχε μεταβολή θερμοκρασίας ή η τιμή «0» εάν δεν υπήρξε καμία μεταβολή:

$$= IF(Tx + 1 > Tx, tx + 1, 0)$$

Με αυτόν τον τρόπο, στη στήλη που συμπληρώθηκε με την παραπάνω function, η μεγαλύτερη τιμή θερμοκρασίας που θα εμφανιστεί θα αφορά την τελευταία φορά που έγινε μεταβολή θερμοκρασίας. Όλες οι επόμενες χρονικές στιγμές, θα έχουν συμπληρώσει την στήλη με τιμή «0». Με έναν απλό έλεγχο για την μέγιστη εμφανιζόμενη τιμή, προκύπτει και ο χρόνος ισορροπίας.

Συνεπώς εφόσον ο έλεγχος αυτός γίνει για το σύνολο των συχνοτήτων περιστροφής ίσης ή μεγαλύτερων της κρίσιμης, είναι δυνατό να αποδοθεί η μεταβολή του χρόνου ισορροπίας με την αύξηση της συχνότητας:



Διάγραμμα ΙΧ: Συσχέτιση απαιτούμενου Χρόνου έως την κατάσταση Ισορροπίας (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s).

Το Διάγραμμα ΙΧ οδηγεί στο συμπέρασμα πως εφόσον αλλάξει η συχνότητα περιστροφής, το σύστημα φτάνει με διαφορετική ταχύτητα στην ισορροπία. Κατά το μήκος της γραφικής παράστασης, ο χρόνος μέσα στον οποίο η διεργασία φτάνει στην ισορροπία φαίνεται να μειώνεται όσο αυξάνεται η ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται η επιφάνεια αντίδρασης. Η παρατήρηση αυτή όμως δεν ισχύει για αρκετές τιμές, όπου ο χρόνος είναι μεγαλύτερος από αυτόν της προηγούμενης τιμής συχνότητας στο γράφημα, συνεπώς δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο εδραιωμένο συμπέρασμα.

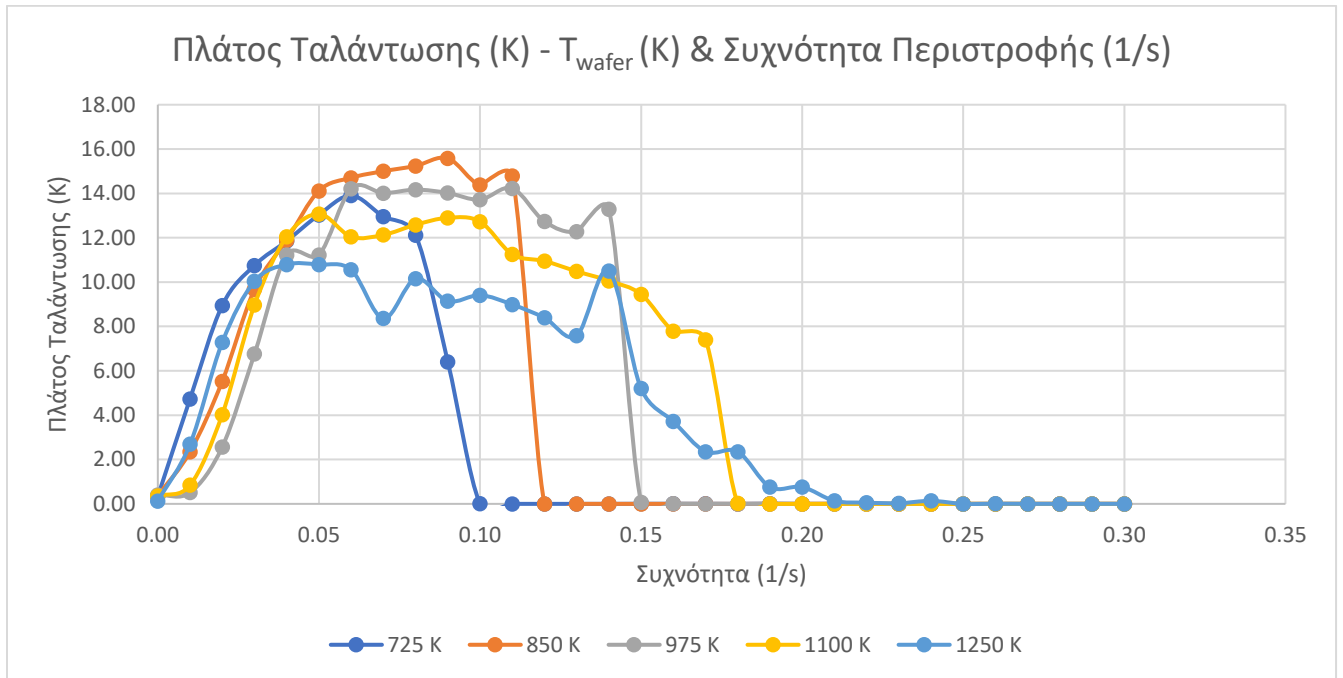
5.2.4 Μεταβολή κρίσιμης συχνότητας περιστροφής από τη θερμοκρασία του υποστρώματος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα φυσικά μεγέθη τα οποία εξετάζονται για διεργασίες ορισμένης θερμοκρασίας και μεταβαλλόμενης ταχύτητας περιστροφής της επιφάνειας αντίδρασης. Οι τιμές θερμοκρασίας στις προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται είναι 725K, 850K, 975K, 1100K και 1250K. Η πίεση με την οποία εισέρχονται τα αέρια στο σώμα του CVD αντιδραστήρα παρέμεινε σταθερή στα 0.0025Pa.

Η βασικότερη διερεύνηση αφορά την κρίσιμη συχνότητα, καθότι αποτελεί την πιο χρήσιμη πληροφορία που μπορεί να έχει ο χειριστής της διεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε, κρίσιμη συχνότητα ονομάζεται η τιμή της συχνότητας περιστροφής της επιφάνειας όπου πραγματοποιείται η αντίδραση εντός του CVD αντιδραστήρα, από την οποία και για μεγαλύτερες τιμές η διεργασία θα οδηγηθεί σε κατάσταση ισορροπίας (steady state). Με την ανάλυση που παρουσιάζεται σε επόμενο κεφάλαιο της εργασίας, γίνεται γνωστό ότι οι αντιδράσεις Χημικής Απόθεσης Ατμού (CVD) που καταλήγουν σε ισορροπία αντί να εμφανίζουν ταλαντωτική συμπεριφορά και περιοδικότητα λύσεων, παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό ασυμμετρίας λύσεων στον χώρο πάνω από τα δύο ημιεπίπεδα που ορίζουν το wafer, με αποτέλεσμα ένα καλύτερο τελικό προϊόν.

Η διερεύνηση αυτή γίνεται έμμεσα, όπως εξηγείται αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο, μέσω του υπολογισμού του πλάτους των περιοδικών λύσεων της διεργασίας. Σε περίπτωση που το πλάτος είναι ίσο με μηδέν, θεωρείται ότι η περιοδικότητα έχει εκμηδενιστεί.

Η ίδια ακριβώς μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για να σχεδιαστεί το παραπάνω γράφημα, εφαρμόζεται σε όλα τα data sets που προσφέρονται μέσα από το COMSOL αφού «τρέξουν» οι προσομοιώσεις. Εάν για κάθε set θερμοκρασιακών δεδομένων, με διαφορετική θερμοκρασία επιφάνειας αντίδρασης, δοθεί διαφορετικό χρώμα εντός του διαγράμματος, αποτέλεσμα είναι το συγκεντρωτικό Διάγραμμα X:



Διάγραμμα X: Συσχέτιση Πλάτους Ταλάντωσης (K) ανά Συχνότητα Περιστροφής (1/s) και T_{wafer} (K).

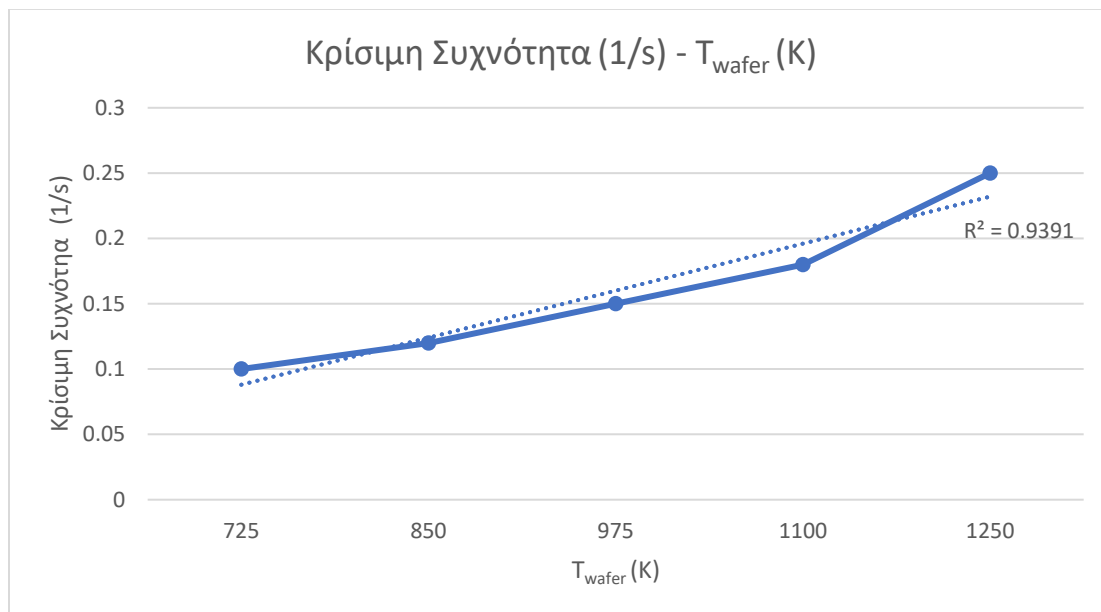
Με βάση τις καμπύλες του πλάτους ταλάντωσης που απεικονίζονται στο Διάγραμμα X, φαίνεται η κρίσιμη συχνότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Η χαμηλότερη θερμοκρασία που εξετάζεται στο Διάγραμμα X, αυτή των 725K, είναι εκείνη η οποία εμφανίζει και την μικρότερη τιμή κρίσιμης συχνότητας. Ομοίως, η υψηλότερη θερμοκρασία (1250K), απαιτεί την υψηλότερη κρίσιμη συχνότητα ($f_{critical}$) από τις προηγούμενες διεργασίες για να εξαλειφθεί η περιοδικότητα λύσεων της. Οι υπόλοιπες τιμές κρίσιμης συχνότητας, ακολουθούν και αυτές αύξουσα σειρά. Συμπερασματικά, όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική τιμή θερμοκρασίας στην επιφάνεια αντίδρασης που έχει οριστεί από τον χειριστή, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συχνότητα με την οποία περιστρέφεται η επιφάνεια, ώστε το σύστημα της χημικής απόθεσης ατμού να οδηγηθεί σε ισορροπία.

Το πόρισμα αυτό αποτυπώνεται στον παρακάτω πίνακα ο οποίος συγκεντρώνει τις κρίσιμες συχνότητες των διεργασιών που προσομοιώθηκαν για διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος:

Πίνακας 1: Συσχέτιση Θερμοκρασίας Wafer (K) – Κρίσιμης Συχνότητας (1/s).

T_{wafer} (K):	725	850	975	1100	1250
f_{critical} (1/s):	0.10	0.12	0.15	0.18	0.25

Οι τιμές του Πίνακα 1 αποτυπώνονται και στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα XI: – Συσχέτιση Κρίσιμης Συχνότητας (1/s) - Θερμοκρασίας Wafer (K).

Η τιμή R^2 βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα, αν και φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την γραμμικότητα που φαίνεται να επικρατεί έως τους 1100K. Συνεπώς, ιδίως ανάμεσα στις τιμές 725K-1100K υπάρχει μια σύνδεση των δύο μεγεθών: η αύξηση της θερμοκρασίας που ορίζει ο χειριστής του CVD αντιδραστήρα στην επιφάνεια αντίδρασης επιφέρει ανάλογη αύξηση της ταχύτητας με την οποία εκείνη περιστρέφεται, έτσι ώστε να οδηγείται το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Η απαίτηση για μεγαλύτερη ταχύτητα περιστροφής ώστε να σπάσει η δυναμική που δημιουργείται από τις θερμές μάζες αέρα που κινούνται ανοδικά (buoyancy) και την καθοδική εισροή αερίων στον αντιδραστήρα θεωρείται λογική. Εφόσον μια θερμοκρασία που έχει οριστεί ως αρχική συνθήκη στην επιφάνεια αντίδρασης είναι υψηλότερη κάποιας άλλης προσομοίωσης, αναμένεται να δημιουργήσει μεγαλύτερες θερμοκρασιακές διαφορές. Σε αυτή την περίπτωση η δυναμική των ρευμάτων αέρα είναι εξίσου μεγαλύτερη, και απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να «σπάσει».

Αξιόλογο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέγιστη τιμή που καταγράφεται σε κάθε καμπύλη του συγκεντρωτικού Διαγράμματος X: Το μικρότερο μέγιστο πλάτος αποτυπώνεται στην καμπύλη των 1250K, που αντιστοιχεί στην τιμή $f = 0.14/s$ και ισούται με 10.50K. Συμπερασματικά, στον χώρο λύσεων όπου η περιστροφή της επιφάνειας αντίδρασης δεν έχει καταργήσει ακόμα την περιοδικότητα των λύσεων, η διακύμανση των εμφανιζόμενων τιμών μέσης θερμοκρασίας οι οποίες μεταβάλλονται κάθε χρονική

στιγμή, ελαχιστοποιείται για τη μεγαλύτερη τιμή αρχικής θερμοκρασίας της επιφάνειας αντίδρασης. Στις υπόλοιπες προσομοιώσεις, με χαμηλότερη αρχική θερμοκρασία wafer, η διεργασία εμφανίζει μεγαλύτερο εύρος λύσεων. Δυστυχώς, αυτή η συμπεριφορά δεν εμφανίζει κάποια αναλογικότητα με τη θερμοκρασία του υποστρώματος, καθώς η τιμή που εμφανίζει την υψηλότερη τιμή πλάτους και άρα εύρους λύσεων, είναι αυτή των 850K και όχι η μικρότερη αρχική θερμοκρασία που εξετάζεται, των 725K. Αντίθετα, η καμπύλη των 725K εμφανίζει την 3^η κατά σειρά μεγαλύτερη τιμή πλάτους. Ο πίνακας που ακολουθεί αποτυπώνει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα:

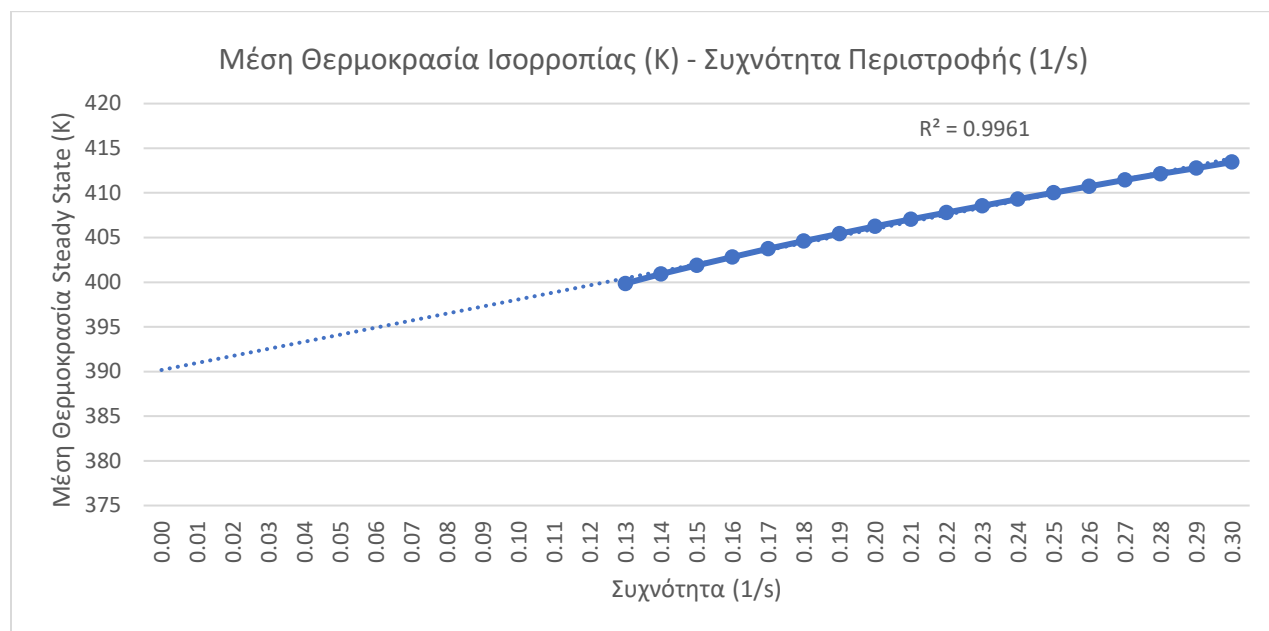
Πίνακας 2: Συσχέτιση Μέγιστου Πλάτους (K) - Θερμοκρασίας Wafer(K).

T wafer (K):	725	850	975	1100	1250
Μέγιστο Πλάτος (K):	13.91	15.59	14.23	13.08	10.5

Με βάση τα δεδομένα αυτά, γίνεται εμφανές ότι η θερμοκρασία που ορίζεται στην αρχή της διεργασίας για την επιφάνεια αντίδρασης από τον χειριστή του CVD αντιδραστήρα, να μην αποτελεί καίριο παράγοντα για τη διαμόρφωση της διακύμανσης των θερμοκρασιακών λύσεων που θα προκύψουν.

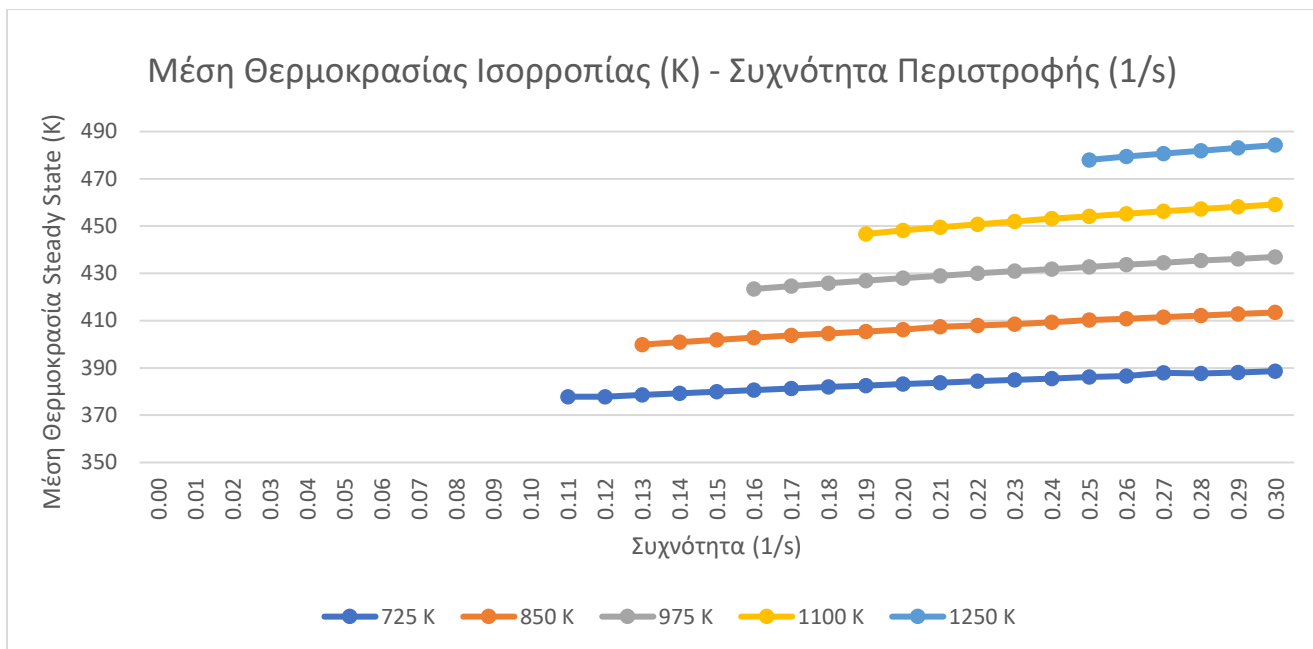
5.3 Εξάρτηση μέσης θερμοκρασίας από την ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος

Η μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται για τις τιμές συχνότητας ίσες ή μεγαλύτερες τις κρίσιμη, είναι σταθερή για κάθε διεργασία. Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η μεταβολή στην μέση θερμοκρασία που θα προκληθεί από την βηματική αύξηση της ταχύτητας περιστροφής. Ο υπολογισμός της γίνεται στον χώρο πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης. Αρχικά, παρατίθεται ένα διάγραμμα για μία διεργασία δεδομένης αρχικής θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης, ίση με 850K:



Διάγραμμα XII: Συσχέτιση Μέσης Θερμοκρασίας (K) – Συχνότητα Περιστροφής (1/s) στην κατάσταση Ισορροπίας.

Σε αντιστοιχία με την κρίσιμη συχνότητα, και στην περίπτωση της μέσης θερμοκρασίας που αναμένεται να αναπτυχθεί όταν το σύστημα φτάσει σε μόνιμη κατάσταση, υπάρχει μια αναλογική σχέση ανάμεσα στα δύο μεγέθη. Εάν στο παραπάνω διάγραμμα προστεθούν και οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις για τις υπόλοιπες τιμές θερμοκρασίας αντιδραστήρα, προκύπτει το συγκεντρωτικό Διάγραμμα XIII:



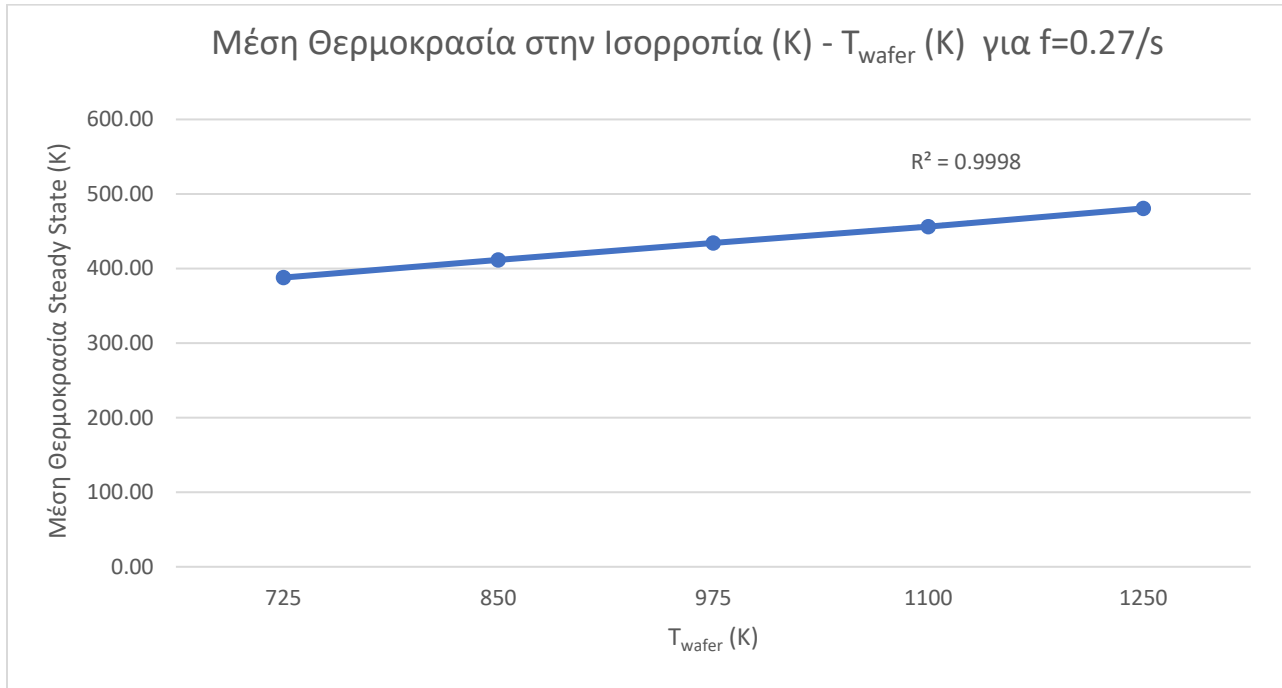
Διάγραμμα XIII: Συσχέτιση Μέσης Θερμοκρασίας (K) – Συχνότητα Περιστροφής (1/s) στην κατάσταση Ισορροπίας για διάφορες τιμές Twafer (K).

Το πρώτο πόρισμα που εξασφαλίζεται από τη μελέτη του Διαγράμματος XIII, αφορά την αναλογική σχέση μέσης θερμοκρασίας στην ισορροπία και συχνότητας περιστροφής. Για κάθε μια από τις πέντε τιμές θερμοκρασίας υποστρώματος που ελέγχονται, η θερμοκρασία ισορροπίας αυξάνεται όταν επιταχύνεται η ταχύτητα με την οποία εκείνη περιστρέφεται. Δευτερευόντως, οι θερμοκρασίες στην ισορροπία, έχουν άμεση σύνδεση με θερμοκρασία του υποστρώματος. Όσο μεγαλύτερη είναι θερμοκρασία που έχει οριστεί για τη διεργασία, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η μέση θερμοκρασία που αποδίδει το σύστημα στην ισορροπία. Για μια τιμή συχνότητας περιστροφής η οποία και στις πέντε προσομοιώσεις οδηγεί το σύστημα σε ισορροπία, κατασκευάζεται ο συγκεντρωτικός πίνακας για την θερμοκρασία στην θέση ισορροπίας:

Πίνακας 3: Συσχέτιση Αρχικής Θερμοκρασίας Wafer(K) - Μέσης Θερμοκρασίας Steady State (K) για $f=0.27/s$.

T wafer (K):	725	850	975	1100	1250
T Steady State (K):	387.90	411.44	434.46	456.30	480.68

Για την διερεύνηση της αναλογίας και της σύνδεσης των 2 μεγεθών, τοποθετούνται οι τιμές σε διάγραμμα και υπολογίζεται το R^2 :



Διάγραμμα XIV: Συσχέτιση Θερμοκρασίας Wafer (K) – Μέσης Θερμοκρασίας Θέσης Ισορροπίας (K) για $f=0.27/s$.

Όπως και στην περίπτωση της κρίσιμης συχνότητας, αντίστοιχα η μέση θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην ισορροπία είναι ανάλογη της θερμοκρασίας του υποστρώματος όπου πραγματοποιείται η απόθεση του Si, γεγονός που επιβεβαιώνει το R^2 . Η πληροφορία αυτή είναι χρήσιμη διότι επιτρέπει στον χειριστή του αντιδραστήρα την προσέγγιση της μέσης θερμοκρασίας που θα αναπτυχθεί και για θερμοκρασίες επιφάνειας αντίδρασης για τις οποίες δεν έχουν γίνει προσομοιώσεις ώστε να καταγραφούν αποτελέσματα.

5.4 Περίοδος Ταλαντωτικής Συμπεριφοράς

Ένα ακόμα μέγεθος που χαρακτηρίζει τα περιοδικά φαινόμενα είναι η περίοδος της ταλάντωσης (oscillation period). Με τον όρο περίοδο ορίζεται «το σταθερό χρονικό διάστημα, [...], πέραν του οποίου, κατά την εξέλιξη ενός περιοδικού φαινομένου, ένα φυσικό μέγεθος, [...], επανέρχεται στην ίδια πάντοτε τιμή» ("περίοδος", Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα, 1992).

Χαρακτηριστικές τιμές της ταλάντωσης είναι αυτές που αντιστοιχούν στο πλάτος της, δηλαδή τα τοπικά μέγιστα και ελάχιστα. Η χρονική διάρκεια που ορίζεται από τη στιγμή που η περιοδικότητα θα εμφανίσει τοπικό μέγιστο (ή ελάχιστο) έως την επόμενη χρονική στιγμή κατά την οποία θα βρίσκεται πάλι στην ίδια θέση, ισούται με την περίοδο της ταλάντωσης. Συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της περιόδου ταλάντωσης τα τοπικά μέγιστα και ελάχιστα όπως αυτά προκύπτουν από τα δεδομένα που προέρχονται από τις προσομοιώσεις του λογισμικού COMSOL.

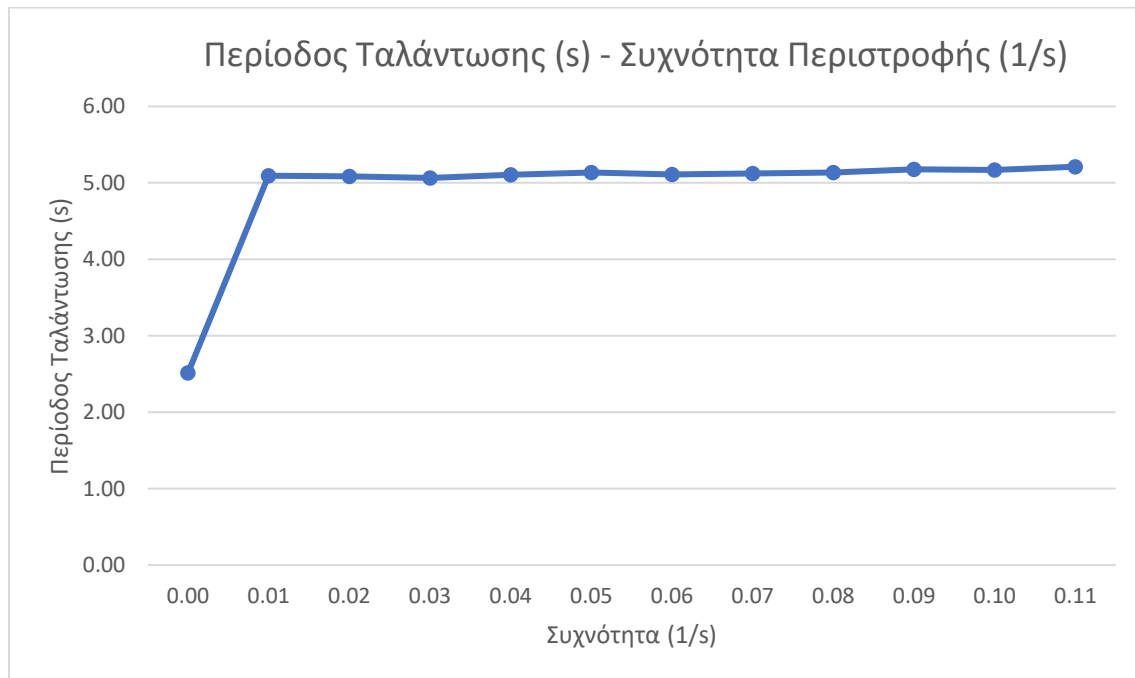
Η βηματική προσέγγιση της διεργασίας για χρονικά μεταβαλλόμενο υπολογιστικό πρόβλημα στο περιβάλλον του COMSOL, αποδίδει λύσεις οι οποίες δεν είναι συνεχείς με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη ακρίβεια στον υπολογισμό της περιόδου από τα ακρότατα. Οι προσομοιώσεις της διεργασίας «έτρεξαν» για υπολογιστικό βήμα 0.1s. Συνεπώς, οι λύσεις που εμφανίζονται ως μέγιστες ή ελάχιστες στην πραγματικότητα μπορεί να είναι πολύ κοντά μεν σε αυτά, αλλά όχι ταυτόσημα με τα τοπικά ακρότατα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν δύο εμπόδια στην απόπειρα άμεσης χρήσης των δεδομένων: Πρώτο, η εμφάνιση συνεχόμενων τιμών. Δεύτερο πρόβλημα είναι η ελαφριά διακύμανση της τιμής του ακρότατου όσο εξετάζεται η περιοδικότητα. Η φύση των προβλημάτων αυτών αναλύεται διεξοδικά, όπως και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την παράκαμψή τους στο Παράρτημα της διπλωματικής εργασίας.

Εφόσον γίνει η κατάλληλη επεξεργασία και επιλογή των δεδομένων μέσης θερμοκρασίας, είναι εφικτός ο υπολογισμός της περιόδου ταλάντωσης, για κάθε θερμοκρασία υποστρώματος αντίδρασης και συχνότητας περιστροφής έως την $f_{critical}$. Τα αποτελέσματα για την CVD διεργασία με θερμοκρασία υποστρώματος επιφάνειας αντίδρασης τους 850K, καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Συσχέτιση Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s), Twafer=850K.

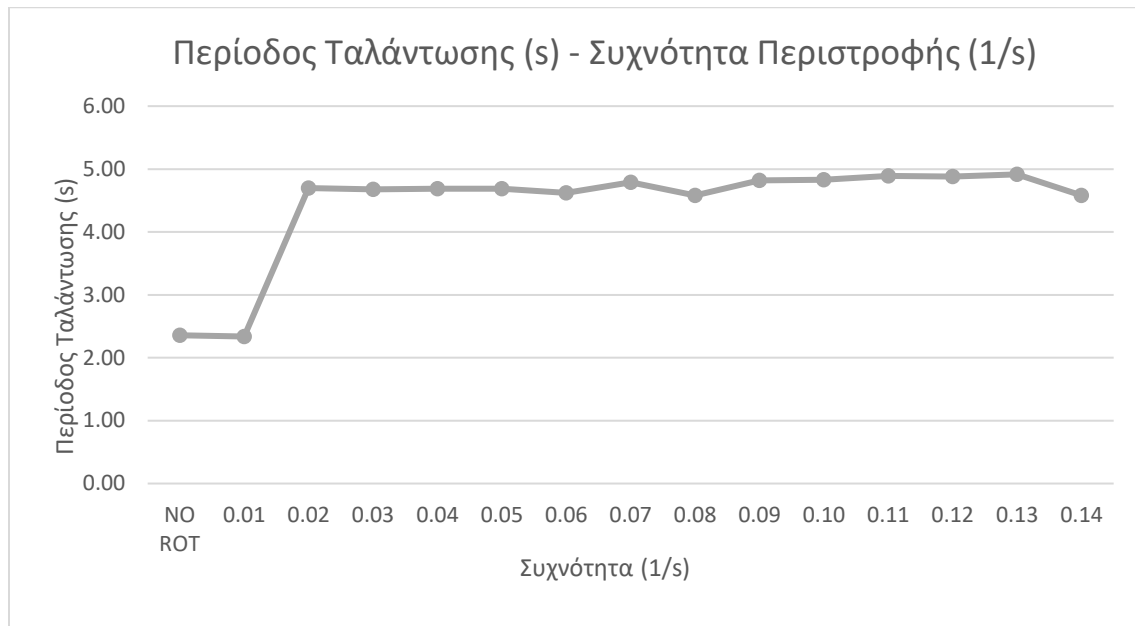
Συχνότητα Περιστροφής (1/s)	Περίοδος Ταλάντωσης (s)
0.00	2.51
0.01	5.09
0.02	5.08
0.03	5.06
0.04	5.11
0.05	5.13
0.06	5.11
0.07	5.12
0.08	5.14
0.09	5.18
0.10	5.17
0.11	5.21

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η επιβολή περιστροφής στην επιφάνεια αντίδρασης αυξάνει κατά πολύ την περίοδο της ταλάντωσης . Από την επιβολή περιστροφής και έπειτα, όσο κι αν η ταχύτητα της αυξηθεί και πλησιάζει την $f_{critical}$, η περίοδος μεταβάλλεται ελάχιστα. Η πορεία αυτή καταγράφεται στο Διάγραμμα XV:



Διάγραμμα XV: Συσχέτιση Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s) , Twafer=850K.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις υπόλοιπες προσομοιώσεις, που αφορούν διεργασίες με διαφορετική θερμοκρασία στην επιφάνεια αντίδρασης στις αρχικές παραμέτρους. Για παράδειγμα, η τιμή $T_{\text{wafer}} = 975\text{K}$ έχει τα εξής αποτελέσματα:



Διάγραμμα XVI: Συσχέτιση Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s), $T_{\text{wafer}}=975\text{K}$.

Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα XV και XVI, διακρίνονται μόλις δύο διαφορές: Σε πρώτο βαθμό, η ταλαντωτική συμπεριφορά που καταγράφεται όσο η επιφάνεια αντίδρασης δεν περιστρέφεται, δεν μεταβάλλεται ούτε με την επιβολή της ελάχιστης στροφικής ταχύτητας των 0.01/s, με τους υπολογισμούς να δίνουν περίοδο ταλάντωσης 2.36s χωρίς καμία περιστροφική κίνηση, και 2.34s για περιστροφή με συχνότητα 0.01/s. Δευτερευόντως, οι τιμές περιόδου ταλάντωσης που ακολουθούν, όπως και στην περίπτωση της διεργασίας με $T_{\text{wafer}}=850\text{K}$, παραμένουν πολύ κοντά η μια στην άλλη, με αυτές της $T_{\text{wafer}}=975\text{K}$ να έχουν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5: Συσχέτιση Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s), $T_{wafer}=975K$.

Συχνότητα Περιστροφής (1/s)	Περίοδος Ταλάντωσης (s)
NO ROT	2.36
0.01	2.34
0.02	4.70
0.03	4.68
0.04	4.69
0.05	4.69
0.06	4.62
0.07	4.79
0.08	4.58
0.09	4.82
0.10	4.83
0.11	4.89
0.12	4.88
0.13	4.92
0.14	4.58

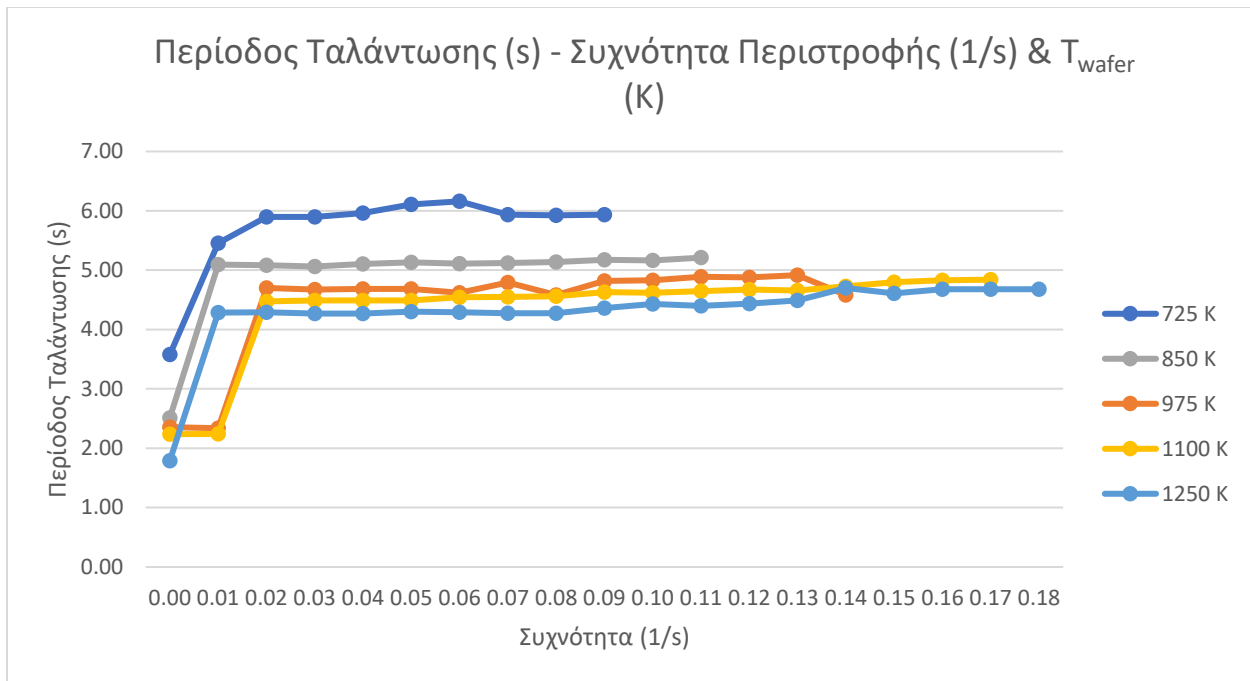
Οι τιμές του Πίνακα 5 είναι περισσότερες από αυτές του Πίνακα 4 που αφορούν τη διεργασία για $T_{wafer}=850K$, διότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως έχει ήδη αναλυθεί, η $f_{critical}$ είναι μικρότερη. Συνεπώς είναι λιγότερες οι προσομοιώσεις όπου η τιμή συχνότητας περιστροφής που επιβάλλεται, από 0.01/s έως και 0.30/s, δεν οδηγεί σε απαλοιφή της περιοδικότητας.

Η διαδικασία αυτή εάν επαναληφθεί για όλες τις διεργασίες που έχουν προσομοιωθεί στο COMSOL, οδηγεί στον συγκεντρωτικό Πίνακα 6:

Πίνακας 6: Συσχέτιση Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s), Twafer (K).

Συχνότητα (1/s)	Περίοδος Ταλάντωσης (s)				
	Twafer = 725K	Twafer = 850K	Twafer = 975K	Twafer = 1100K	Twafer = 1250K
0.00	3.58	2.51	2.36	2.24	1.79
0.01	5.46	5.09	2.34	2.24	4.29
0.02	5.90	5.08	4.70	4.48	4.29
0.03	5.90	5.06	4.68	4.49	4.27
0.04	5.96	5.11	4.69	4.49	4.27
0.05	6.11	5.13	4.69	4.49	4.30
0.06	6.16	5.11	4.62	4.54	4.29
0.07	5.94	5.12	4.79	4.55	4.27
0.08	5.93	5.14	4.58	4.56	4.27
0.09	5.94	5.18	4.82	4.63	4.36
0.10	fcritical	5.17	4.83	4.62	4.43
0.11		5.21	4.89	4.65	4.40
0.12		fcritical	4.88	4.68	4.44
0.13			4.92	4.66	4.49
0.14			4.58	4.73	4.70
0.15			fcritical	4.80	4.61
0.16				4.83	4.68
0.17				4.84	4.68
0.18				fcritical	4.68
0.19					2.78
0.20					2.81
0.21					1.39
0.22					1.10
0.23					1.26
0.24					0.65
0.25					fcritical
0.26					
0.27					
0.28					
0.29					
0.30					

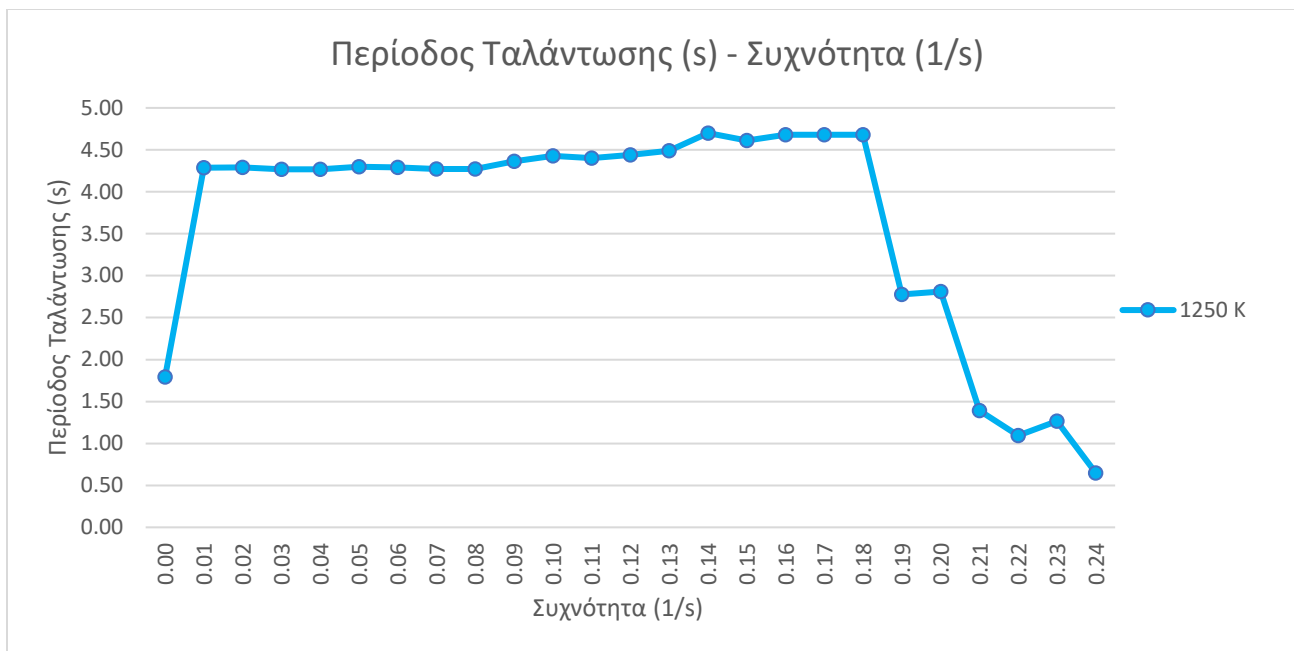
Η εξαγωγή συμπερασμάτων διευκολύνεται με την απεικόνιση των δεδομένων του παρακάτω συγκεντρωτικού πίνακα σε ένα κοινό διάγραμμα:



Διάγραμμα XVII: Συγκεντρωτικό διάγραμμα συσχέτισης Περιόδου Ταλάντωσης (s) – Συχνότητας Περιστροφής (1/s), $T_{wafer}(K)$.

Αρχικά, από τον Πίνακα 6 και το συγκεντρωτικό Διάγραμμα XVII, επιβεβαιώνεται ότι η ταλαντωτική συμπεριφορά των λύσεων, χωρίς να έχει επιβληθεί κάποια περιστροφή χαρακτηρίζεται από αρκετά μικρή περίοδο ταλάντωσης. Οι υπόλοιπες τιμές περιόδου ταλάντωσης, πλην αυτής της ελάχιστης δυνατής συχνότητας περιστροφής (0.01/s) για θερμοκρασίες 975 και 1100K, είναι πολύ μεγαλύτερες. Η σημαντική εξαίρεση αφορά τις τιμές των 1250K, για συχνότητες μεγαλύτερες των 0.18/s έως την κρίσιμη όπου η ταλάντωση καταρρέει. Λόγω της ιδιαιτερότητάς τους, οι συγκεκριμένες τιμές περιόδου ταλάντωσης παραλείπονται και τοποθετούνται ξεχωριστά σε επόμενο διάγραμμα. Η κρίσιμη συχνότητα για την θερμοκρασία αυτή σύμφωνα με τον Πίνακα 6 είναι 0.25/s.

Η διαφοροποίηση που παρατηρείται σε συγκεκριμένες τιμές για τιμή θερμοκρασίας wafer ίση με 1250K, όπως αποτυπώνονται παρακάτω και στο Διάγραμμα XIII, οφείλεται στη σταδιακή κατάρρευση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς. Ωστόσο η διεργασία, έως ότου επιβληθεί ταχύτητα περιστροφής $f_{critical} = 0.25/s$, δεν καταλήγει σε κατάσταση ισορροπίας στο χρονικό όριο των 100s. Το σύνολο των τιμών περιοδικότητας των θερμοκρασιακών λύσεων για την αρχική θερμοκρασία επιφάνειας αντίδρασης ίση με 1250K, φαίνονται στο Διάγραμμα XVIII:



Διάγραμμα XVIII: Περίοδος Ταλάντωσης (s) – Συχνότητα Περιστροφής (1/s), T_{wafer} = 1250K.

Το Διάγραμμα XVIII αναδεικνύει τις «προβληματικές» τιμές που καταγράφονται και στον συγκεντρωτικό Πίνακα 6 για συχνότητες περιστροφής $f > 0.18/s$. Η σχετικά σταθερή τιμή Περιόδου Ταλάντωσης δεν παραμένει μέχρι να καταρρεύσει η περιοδικότητα, σε αντίθεση με τα γραφήματα όλων των υπόλοιπων τιμών θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης.

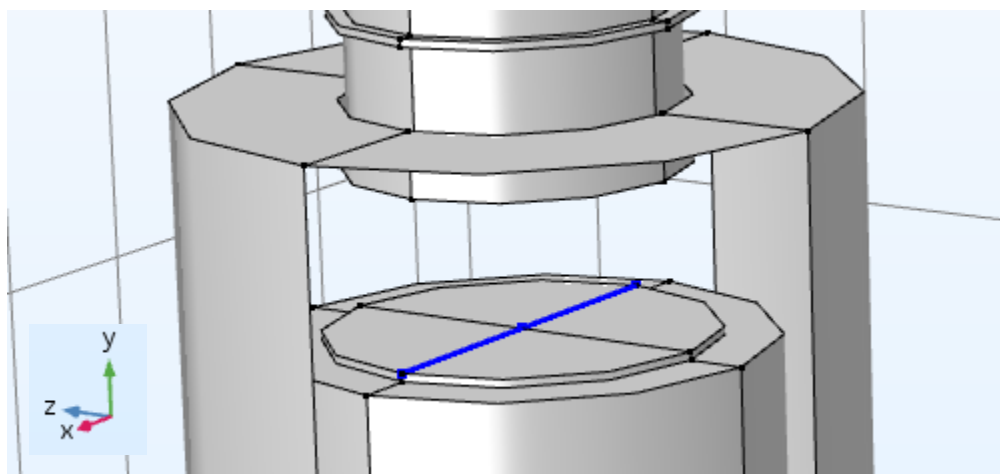
Με προσεκτική εξέταση των δεδομένων που έχουν καταχωρηθεί, παρατηρείται ότι οι διεργασίες που εμφανίζουν τη συμπεριφορά αυτή βρίσκονται «ανάμεσα» στην ισορροπία και την ταλάντωση. Από τη μια η θερμοκρασία δεν καταλήγει σε μια συγκεκριμένη τιμή, αλλά διαφοροποιείται (οι μεταβολές που καταγράφονται είναι οι ελάχιστες δυνατές, δηλαδή της τάξης του 0.01K). Από την άλλη δεν διαμορφώνουν ταλαντωτική συμπεριφορά, τουλάχιστον όχι σταθερής περιοδικότητας. Η θερμοκρασία μπορεί να εναλλάσσεται ανά διαστήματα όπου εμφανίζονται δύο συγκεκριμένες τιμές, με διαφορά τον ελάχιστο 0.01K. Τα χρονικά διαστήματα αυτά όμως δεν είναι επαναλαμβανόμενης διάρκειας, συνεπώς δεν λογίζονται ως ταλάντωση σταθερής περιόδου. Αποτέλεσμα, τα σημεία στο Διάγραμμα XVIII που αφορούν τις τιμές αυτές να μην αντιπροσωπεύουν κάποια ακριβή πληροφορία, πέρα από ενδείξεις ότι το σύστημα μεταφέρεται από την σταθερή περιοδικότητα στην κατάσταση ισορροπίας. Η τιμή τους δεν έχει κάποιο φυσικό νόημα. Συμπερασματικά, η διεργασία αυτές οδηγούνται σε κάποια μόνιμη κατάσταση, αλλά μετά το πέρας των 100s που είναι το cut off των προσομοιώσεων.

Για τις υπόλοιπες διεργασίες που εξετάζονται, το παραπάνω φαινόμενο, όπως διακρίνεται και στο Διάγραμμα XVII δεν εμφανίζεται. Η περιοδικότητα των λύσεων της διεργασίας παραμένει σχεδόν σταθερή και εξαφανίζεται αμέσως όταν φτάσει στην κρίσιμη συχνότητα. Επιπλέον, η περίοδος της ταλάντωσης μειώνεται με την αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης, σύμφωνα με την διαστρωμάτωση που παρατηρείται στο Διάγραμμα XII. Αντίθετα, βάσει των στοιχείων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα V το πλάτος της ταλάντωσης φαίνεται να μην ακολουθεί κάποιον κανόνα σε σχέση με την T_{wafer}.

5.5 Μελέτη Ασυμμετρίας

Στην ενότητα αυτή η εργασία εξετάζει τη συσχέτιση της ταχύτητας περιστροφής της επιφάνειας στην οποία πραγματοποιείται η Αντίδρασης Χημικής Απόθεσης Ατμού, με το επίπεδο της ασυμμετρίας που εμφανίζεται στο τελικό προϊόν. Όπως κάθε μελέτη της CVD διεργασίας που αφορά την εργασία αυτή, τα αποτελέσματα προκύπτουν από προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα COMSOL Multiphysics.

Αρχικά, γίνεται αναφορά σε ορισμένα σημεία της υπολογιστικής διαδικασίας. Οι προσομοιώσεις για όλες τις τιμές ταχύτητας περιστροφής, γίνονται με σταθερή τόσο την πίεση εισόδου του αέριου μείγματος που φέρει τα αντιδρώντα όσο και τη θερμοκρασία του wafer του αντιδραστήρα. Με αυτό τον τρόπο επιτρέπεται να αποδοθούν οι αποκλίσεις στα αποτελέσματα αποκλειστικά στην διαφοροποίηση της ταχύτητας περιστροφής. Η επιβολή περιστροφής στο περιβάλλον του COMSOL δίνεται με μονάδες 1/s, και συχνά αναφέρεται και ως «συχνότητα περιστροφής». Οι προσομοιώσεις μας προσφέρουν, μέσω υπολογισμών του λογισμικού, τιμές θερμοκρασίας οι οποίες συνδέονται με τη δομή του τελικού προϊόντος. Η ασυμμετρία στις θερμοκρασιακές τιμές, την ίδια χρονική στιγμή, σε διαφορετικά συμμετρικά σημεία του χώρου, αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι και η μεμβράνη που θα προκύψει από την αντίδραση CVD θα φέρει αυτή ανισοπαχείς περιοχές.



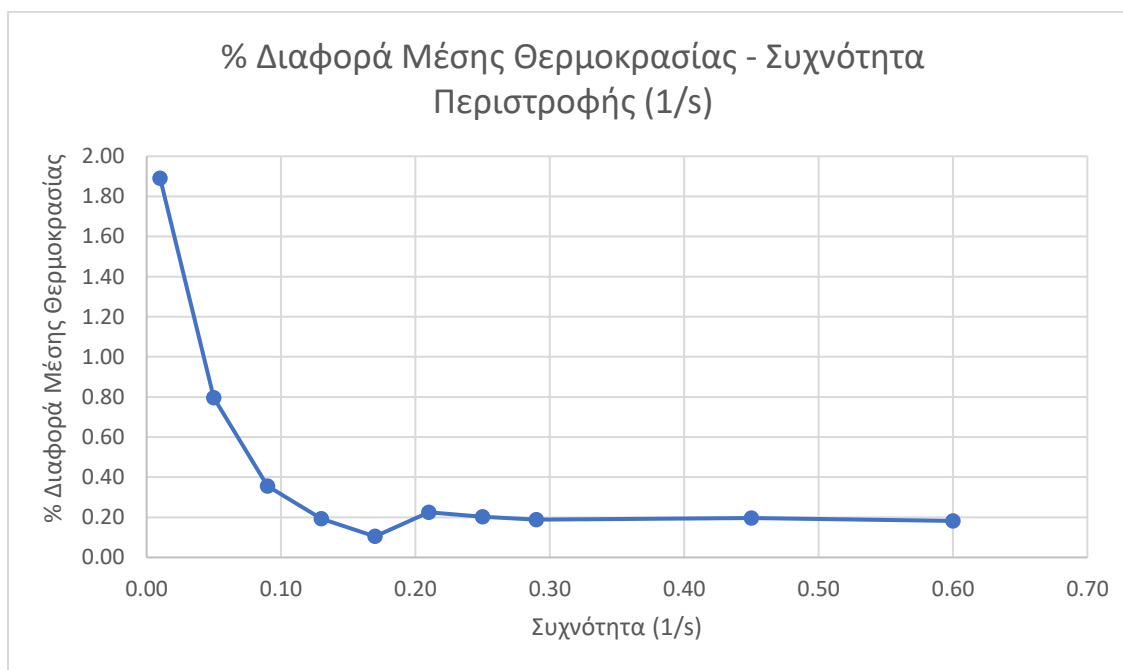
Εικόνα 5-1: Απεικόνιση της συμμετρικής «τομής» που χωρίζει τα 2 χωρία ελέγχου κατά τον άξονα z, όπως αποτυπώνεται με μπλε χρώμα στο COMSOL Multiphysics 5.3a.

Η ασυμμετρία εντοπίζεται λοιπόν εάν σε 2 χωρία ο μέσος όρος της θερμοκρασίας τους διαφέρει για μια δεδομένη χρονική στιγμή. Όπως ακριβώς και σε προηγούμενες μελέτες η εργασία αναφέρεται σε τιμές μέσης θερμοκρασίας σε Kelvin. Για παράδειγμα, η μέση θερμοκρασία

Ένα σημείο έμφασης της διεργασίας αυτής είναι η διαφορά στη συμμετρία των λύσεων ανάμεσα σε προσομοιώσεις που οδηγούνται σε ισορροπία (steady state), και προσομοιώσεις των οποίων οι λύσεις (σε όρους μέσης θερμοκρασίας) με την πάροδο του χρόνου παρουσιάζουν ταλαντωτική συμπεριφορά. Για το συγκεκριμένο σημείο της διπλωματικής εργασίας, το όριο διακοπής (cut off) της time dependent επίλυσης ορίστηκε στα 200s αντί για τα 100 των προηγούμενων ενοτήτων, καθότι δεν απαιτείται εξίσου

μεγάλος αριθμός προσομοιώσεων. Επιπλέον, η αύξηση του χρόνου προσομοίωσης προσφέρει μεγαλύτερο περιθώριο να ισορροπήσει μια διεργασία με f πολύ κοντά στο $f_{critical}$ όπως αυτό υπολογίστηκε εντός 100s.

Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας καταγράφεται από την πρώτη χρονική στιγμή μέχρι το πέρας των 200 δευτερολέπτων. Συνεπώς στους υπολογισμούς περιλαμβάνεται τόσο η αρχική διαταραχή που προκαλείται από την εισροή του μείγματος αερίων, όσο και η χρονική στιγμή που έχει οριστεί η λήξη της προσομοίωσης, συμπεριλαμβάνοντας όλα τα ενδιάμεσα στάδια. Για κάθε διαφορετική συχνότητα περιστροφής που επιβάλλεται από τον χειριστή, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά των λύσεων με την πάροδο του χρόνου, ακόμα κι αν συγκριθούν δύο προσομοιώσεις αντίδρασης CVD που καταλήγουν σε steady state. Σε αυτή την περίπτωση, θα φτάσουν στην θερμοκρασιακή τιμή στην οποία θα έχει επέλθει ισορροπία έπειτα από διαφορετικής διάρκειας χρονικά διαστήματα. Ομοίως, δύο διαφορετικές προσομοιώσεις οι οποίες δεν καταλήγουν σε steady state, θα φτάσουν στην ταλαντωτική συμπεριφορά χωρίς διακυμάνσεις πάλι σε διαφορετικό χρόνο. Συνεπώς είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο υπολογιστικά να ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα μόνο των χρονικών περιόδων στις οποίες κάθε προσομοίωση ξεχωριστά λαμβάνει την τελική της μορφή. Κάτι τέτοιο είναι πιθανό να απέδιδε ακόμα πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, εφόσον όμως όλες οι προσομοιώσεις ανεξαιρέτως περνάνε από παρόμοια, αν και άνισα στάδια, λήφθηκαν υπόψη όλες οι τιμές μέσης θερμοκρασίας για κάθε χρονική στιγμή, όπως ορίζεται από το βήμα της προσομοίωσης. Γεγονός που είχε αποτέλεσμα κάθε τιμή του Διαγράμματος XIX να προκύπτει από τον μέσο όρο 2,000 τιμών.

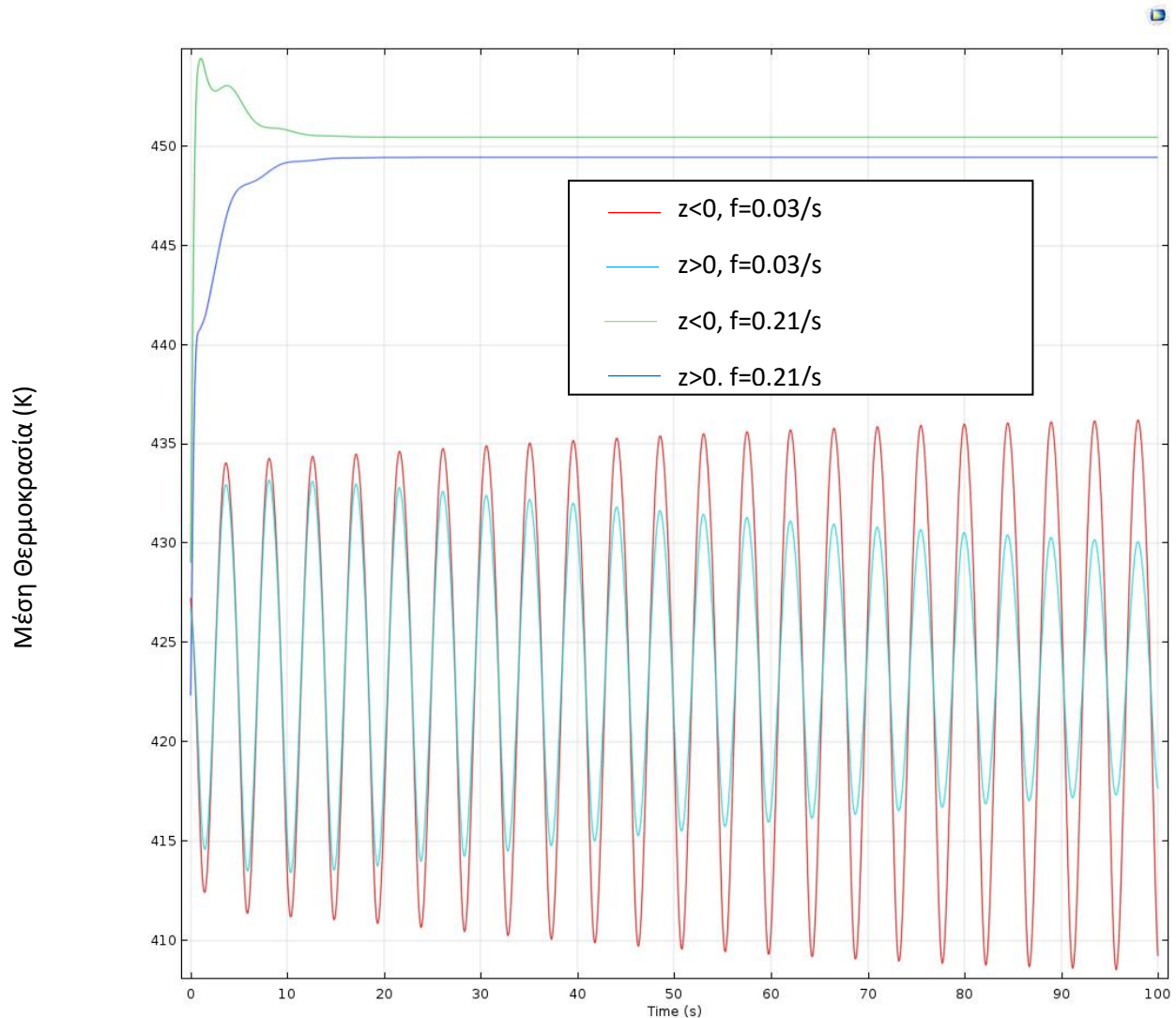


Διάγραμμα XIX: Συσχέτιση Συχνότητας Περιστροφής Wafer (1/s) - Θερμοκρασιακής ασυμμετρίας, $T_{wafer}=1100K$.

Στο παραπάνω διάγραμμα διακρίνεται η συσχέτιση της συχνότητας περιστροφής του wafer εκφρασμένη σε (1/s), με την -επι τις εκατό (%)- θερμοκρασιακή διαφορά που προκύπτει βάσει των

δεδομένων του COMSOL στα δύο χωρία πάνω της επιφάνειας αντίδρασης. Το πρώτο συμπέρασμα που αξίζει προσοχής είναι η μεγάλη διαφορά στην ασυμμετρία την οποία παρουσιάζουν οι προσομοιώσεις με συχνότητα μικρότερη του 0.13/s σε σχέση με όλες τις μεγαλύτερες τιμές συχνότητας περιστροφής. Συνεπώς η διαφοροποίηση αυτή δεν εμφανίζεται λόγω της σταδιακής απόσβεσης της ταλαντωτικής συμπεριφοράς των λύσεων σε μία σταθερή τιμή θερμοκρασίας.

Για τιμές θερμοκρασίας επιφάνειας αντίδρασης 1100K και πίεσης εισόδου μείγματος αερίων τα 0.00258Pa, γίνεται σύγκριση της διαφοράς μέσης θερμοκρασίας στα δύο χωρία που εξετάζονται και μέσω του COMSOL Multiphysics λαμβάνεται το εξής διάγραμμα:

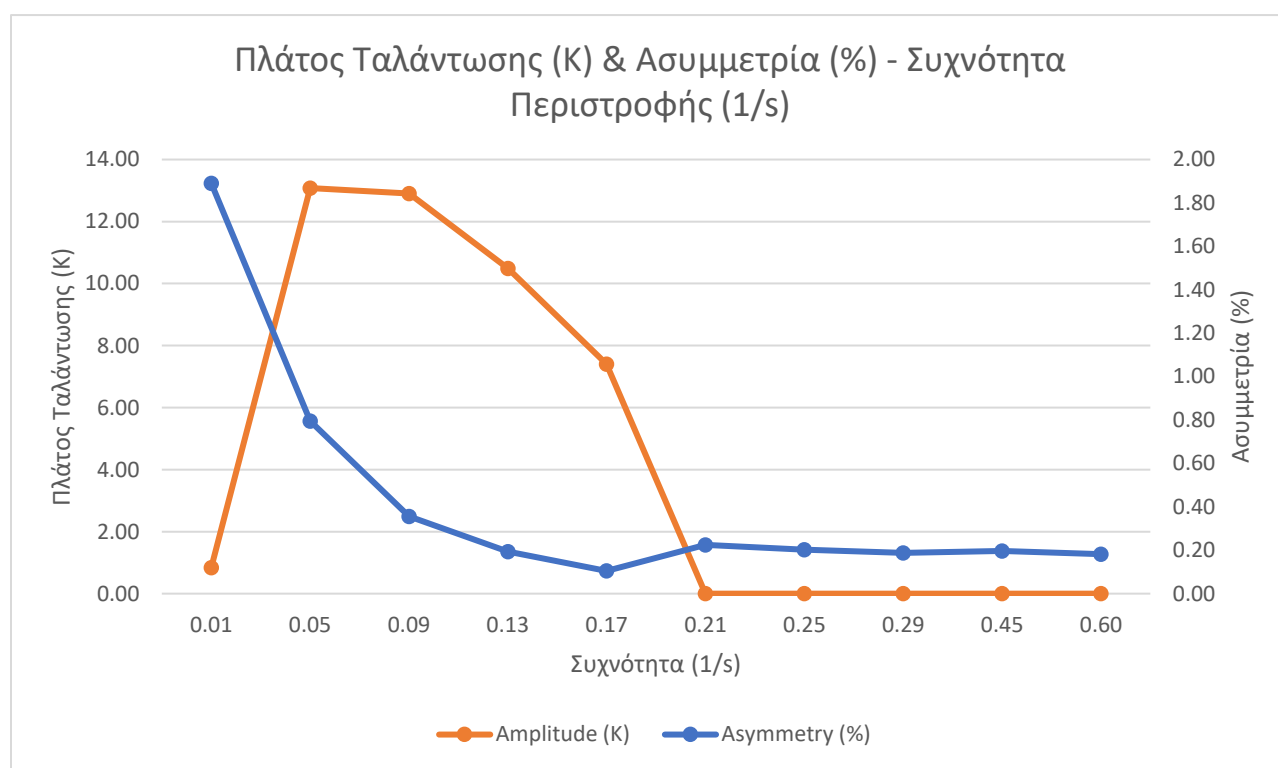


Διάγραμμα XX: Μέση Θερμοκρασία (K) ανά χωρίο για $f=0.03/s$ και $f=0.21/s$

Το Διάγραμμα XX αποτελεί ένδειξη η αύξηση της περιστροφής αυξάνει σημαντικά τη μέση θερμοκρασία, κάτι που προβλεπόταν σύμφωνα με την μελέτη του κεφαλαίου 5.2. Ακόμα, διακρίνεται σημαντική μείωση της διαφοράς ανάμεσα στις γραφικές παραστάσεις που αφορούν την μεγαλύτερη τιμή συχνότητας περιστροφής ($f=0.21/s$) σε σχέση με αυτές της μικρότερης συχνότητας ($f=0.03/s$). Η κρίσιμη συχνότητα για $T_{\text{wafer}}=1100K$ είναι 0.18/s. Συνεπώς παρατηρείται μικρότερη διαφορά για

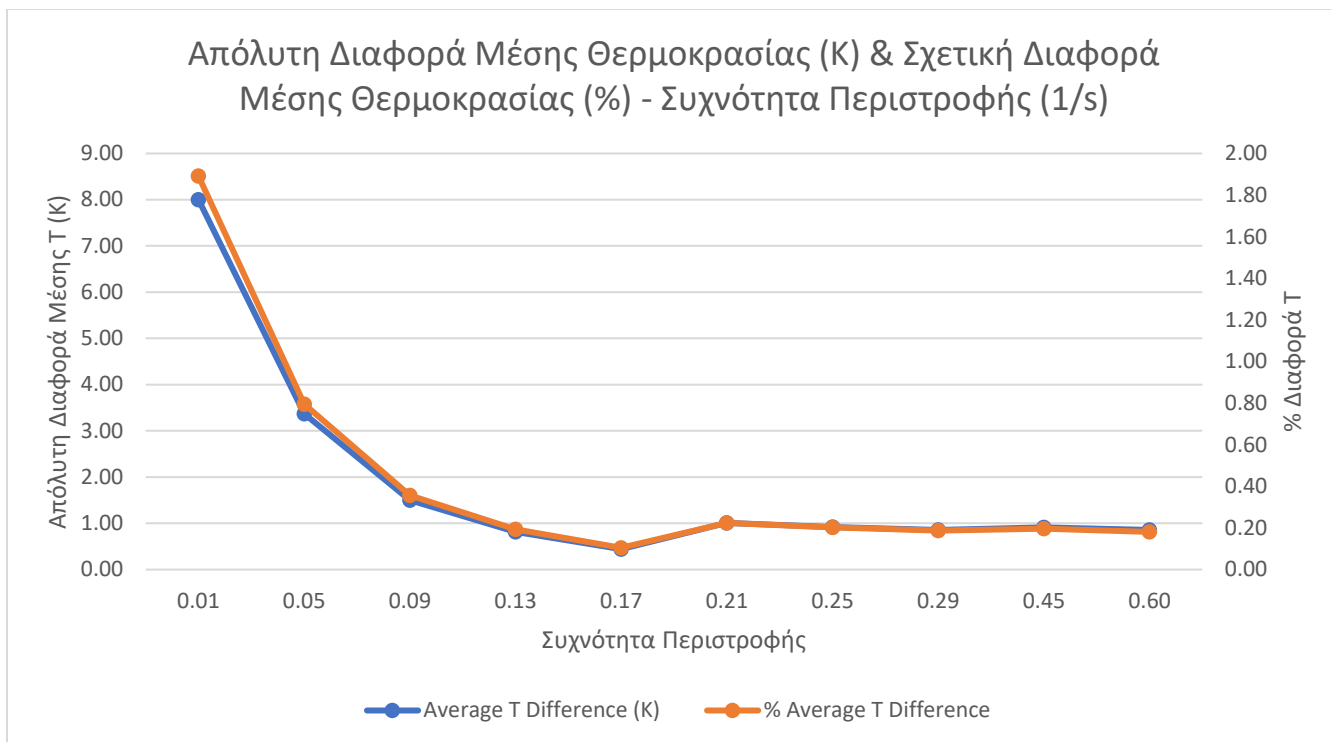
συχνότητα μεγαλύτερη της κρίσιμης όπου το σύστημα οδηγείται σε κατάσταση ισορροπίας. Η υπόθεση αυτή, αντιτίθεται στο πόρισμα που προέκυψε από το Διάγραμμα XIX που δείχνει ανεξαρτησία της ασυμμετρίας με την περιοδικότητα.

Όπως φαίνεται λοιπόν και από το Διάγραμμα XXI το οποίο περιγράφει την πορεία του πλάτους ταλάντωσης της διεργασίας, η ασυμμετρία από τη στιγμή που θα επιβληθεί περιστροφή μειώνεται πολύ γρήγορα και κατόπιν φτάνει σε μία σχετικά σταθερή τιμή (στην περίπτωση της διεργασίας που εξετάσαμε περίπου 0.20%). Η πορεία αυτή δεν εμφανίζει κάποιο κοινό χαρακτηριστικό με αυτή που ακολουθεί η γραφική παράσταση του πλάτους ταλάντωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει το πόρισμα που προκύπτει από το Διάγραμμα XIX: τα επίπεδα ασυμμετρίας δεν συνδέονται με το αν η επιβεβλημένη συχνότητα περιστροφής οδηγεί σε ισορροπία ή περιοδικότητα, αλλά μόνο με την τιμή της.



Διάγραμμα XXI: Ποιοτική συσχέτιση Πλάτους Ταλάντωσης (K) – Ασυμμετρίας (% Διαφορά Μέσης Θερμοκρασίας)

Η γραφική παράσταση της σχετικής ασυμμετρίας πράγματι μεταβάλλεται ανεξάρτητα από εκείνη του πλάτους ταλάντωσης, συνεπώς για τη μείωση της ασυμμετρίας στα ελάχιστα δυνατά επίπεδα δεν απαιτείται κατάργηση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς. Αντιθέτως, φαίνεται να υπάρχει κάποια σύνδεση με την επιβολή περιστροφής στην επιφάνεια αντίδρασης:



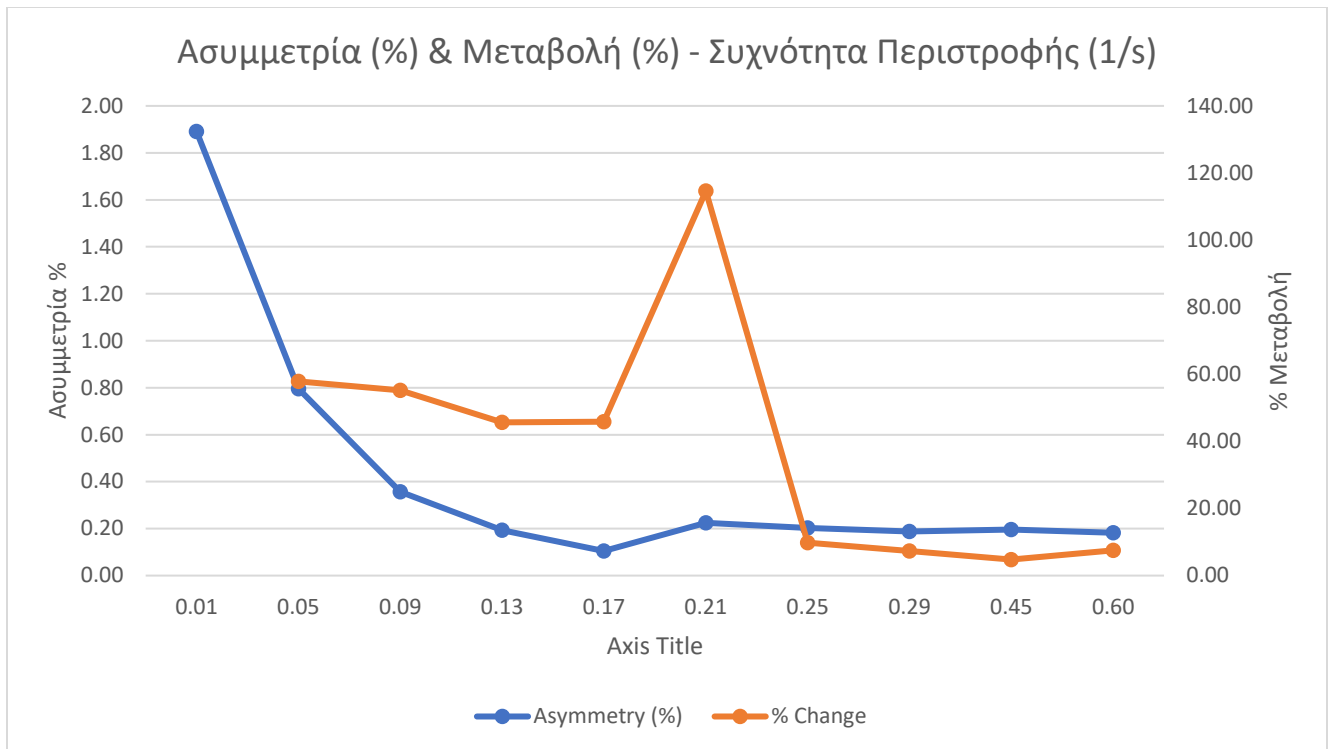
Διάγραμμα XXII: Συσχέτιση Συχνότητας Περιστροφής (1/s) – Απόλυτης Διαφορά Μέσης Θερμοκρασίας (K) & Ποσοστιαίας Διαφοράς Μέσης Θερμοκρασίας (Ασυμμετρία).

Στο Διάγραμμα XXII έχουν τοποθετηθεί μαζί οι γραφικές παραστάσεις της απόλυτης και σχετικής διαφοράς μέσης θερμοκρασίας που καταγράφονται στα δύο χωρία που εξετάζει η εργασία. Η ανάλογη πορεία τους καθιστά την καταγραφή της διαφοράς μέσης θερμοκρασίας ένα καλό εργαλείο πρόβλεψης της ασυμμετρίας, καθότι αυτή υπολογιστικά ταυτίζεται με την σχετική διαφορά μέσης θερμοκρασίας. Μία μεταβολή στην διαφορά της μέσης θερμοκρασίας θα επιφέρει ανάλογη μεταβολή στην ασυμμετρία των αποτελεσμάτων.

Αξίζει αναφοράς το γεγονός ότι ακόμα και στην περίπτωση μέγιστης διαφοράς μέσης θερμοκρασίας, παρόλο που η τιμή των 8K φαίνεται ιδιαίτερα μεγάλη, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στον χώρο είναι υψηλότερες των 400K, με αποτέλεσμα η ασυμμετρία να μην ξεπερνάει το 2%.

Η μεταβολή στην ασυμμετρία των θερμοκρασιακών αποτελεσμάτων ακολουθεί φθίνουσα πορεία έως ένα ελάχιστο, στην περίπτωση που εξετάζεται για $f=0.17/s$. Κατόπιν αυξάνεται ελαφρώς και παραμένει αρκετά σταθερή ανεξάρτητα της αύξησης της συχνότητας περιστροφής.

Η πορεία αυτή παρουσιάζεται μέσω του Διαγράμματος XXIII όπου εξετάζεται η Ασυμμετρία θερμοκρασιακών λύσεων (%) με την ποσοστιαία μεταβολή (%) που υφίσταται όσο αυξάνεται η ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται η επιφάνεια αντίδρασης:



Διάγραμμα XXIII: Συσχέτιση Συχνότητας Περιστροφής (1/s) - % Ασυμμετρία και % Μεταβολή

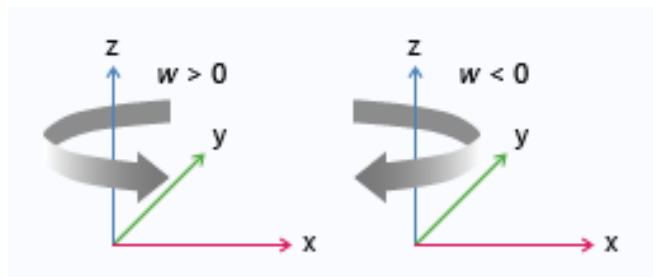
Σημειώνεται ότι δεν χρησιμοποιήθηκαν οι πραγματικές τιμές των ποσοστιαίων μεταβολών, αλλά οι απόλυτες τιμές τους διότι δεν εξετάζεται η κατεύθυνση τους (μείωση ή αύξηση) αλλά το μέγεθός τους. Η πορεία του γραφήματος της Μεταβολής στο Διάγραμμα XXIII επαληθεύει τα πορίσματα του Διαγράμματος XXII. Πράγματι η ασυμμετρία αρχικά μεταβάλλεται γρήγορα έως ένα ελάχιστο, και κατόπιν απότομα αυξάνεται ελαφρώς έως μια κεντρική τιμή από την οποία μεταβάλλεται πολύ ελαφρά όσο αυξάνεται η συχνότητα περιστροφής.

6 Μελέτη Αντιστροφής Φοράς Περιστροφής

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η αντιστροφή της φοράς της περιστροφικής κίνησης του wafer σε διεργασίες CVD. Θεωρείται δεδομένο ότι οι λύσεις των προσομοιώσεων (όπως αυτές αποτυπώνονται μέσω μέσων θερμοκρασιών) δεν είναι συμμετρικές ως προς έναν άξονα συμμετρίας, αλλά παρατηρείται διαφορετική μέση θερμοκρασία πάνω από τα δύο επίπεδα της θερμαινόμενης πλάκας κατά τη διάρκεια της διεργασίας οποιαδήποτε χρονική στιγμή κι αν υπολογιστεί. Η επιβολή περιστροφικής κίνησης της θερμαινόμενης επιφάνειας αντίδρασης αντιμετωπίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ασυμμετρία, αλλά δεν την εκμηδενίζει.

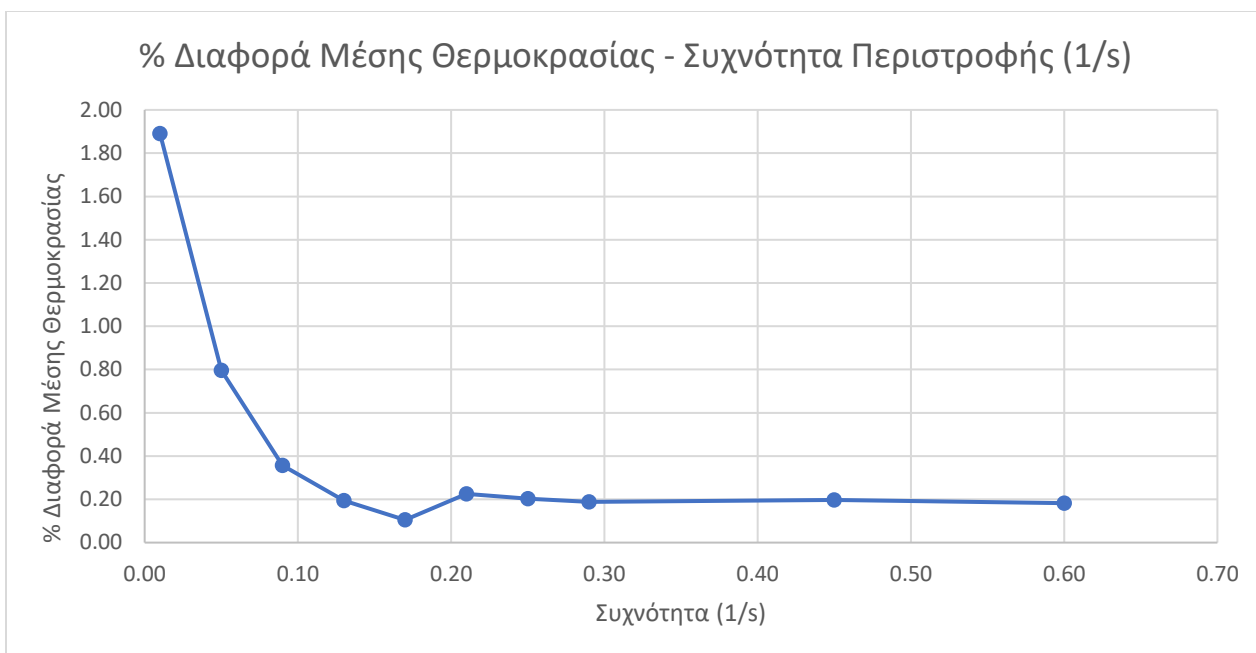
Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα της ασυμμετρίας αποτελεί η αντιστροφή της περιστροφικής κίνησης της θερμαινόμενης πλάκας. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται τα αποτελέσματα για 1, 3, και 5 αντιστροφές, ώστε να υπάρχει πάντα ίσος αριθμός χρονικών διαστημάτων όπου ο αντιδραστήρας λειτουργεί υπό την επιβολή δεξιόστροφων και αριστερόστροφων περιστροφών.

Διάγραμμα XXII: Συσχέτιση Συχνότητας Περιστροφής (1/s) – Απόλυτης Διαφορά Μέσης Θερμοκρασίας (K) & Ποσοστιαίας Διαφοράς Μέσης Θερμοκρασίας (Ασυμμετρία).



Εικόνα 6-1: Εναλλαγή φοράς περιστροφής σύμφωνα με τους άξονες συμμετρίας του CVD αντιδραστήρα στο COMSOL Multiphysics 5.3a.

Για την πραγματοποίηση υπολογισμών που θα οδηγήσουν στα πορίσματα της διπλωματικής εργασίας, με τη χρήση του λογισμικού COMSOL έγιναν προσομοιώσεις της διεργασίας σε 3 διαφορετικές τιμές ταχύτητας περιστροφής (f). Για κάθε τιμή f , έγιναν με τη σειρά τους τρεις προσομοιώσεις για 1, 3 και 5 εναλλαγές διεύθυνσης των περιστροφών. Ως τιμές ταχύτητας περιστροφής επιλέχθηκαν οι: 0.25, 0.45 και 0.60 (1/s). Και οι τρεις αυτές τιμές βρίσκονται στην «περιοχή» εκείνη των λύσεων όπου η ασυμμετρία τους είναι αρκετά σταθερή και πολύ μικρότερου βαθμού σε σχέση με πιο μικρές τιμές συχνότητες περιστροφής, οι οποίες δεν έχουν ξεπεράσει την κρίσιμη ($f_{critical}$). Συνεπώς επιλέχθηκε μία τιμή στην αρχή, μια στη μέση και μια στο τέλος της περιοχής εκείνης όπου η ασυμμετρία παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα XIX του κεφαλαίου 4.6 της εργασίας:



Διάγραμμα XXIV: Συσχέτιση Συχνότητας Περιστροφής Wafer (1/s) - Θερμοκρασιακής ασυμμετρίας, $T_{wafer}=1100K$.

Η επιλογή των τιμών συχνοτήτων περιστροφής που αναγράφονται παραπάνω είναι σημαντική ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα η οποιαδήποτε διαφοροποίηση στα επίπεδα ασυμμετρίας να οφείλεται στην περιστροφική κίνηση και όχι στην αντιστροφή της. Εν ολίγοις, χωρίς εναλλαγές φορές έχουμε μια δεδομένη ποσοστιαία διαφοροποίηση αποτελεσμάτων στα δύο χωρία των λύσεων για κάθε τιμή ταχύτητας περιστροφής f . Χωρίς τις εναλλαγές, η ποσοστιαία αυτή διαφορά είναι ελάχιστη ανάμεσα στις επιλεγμένες τιμές f , και θα εξεταστεί εάν οι εναλλαγές δημιουργούν μεγαλύτερες ή μικρότερες αποκλίσεις ανάμεσα στις διαφορετικές συχνότητες περιστροφής.

Ο αριθμός των εναλλαγών στην κατεύθυνση της περιστροφικής κίνησης της επιφάνειας αντίδρασης σταματά για τους σκοπούς της εργασίας αυτής στις 5, καθότι 7 ή και περισσότερες εναλλαγές θα απαιτούσαν πολύ μεγάλο υπολογιστικό χρόνο καθώς και εξαιρετικά μεγάλο χώρο στη μνήμη του υπολογιστή, ο οποίος θα αντιστοιχούσε σε δεκάδες προσομοιώσεις CVD Reactor με μικρότερο αριθμό μεταβολών στις συνθήκες της διεργασίας. Σημειώνεται ότι εάν αναμενόταν να προσφέρουν σημαντικά υπολογιστικά και στατιστικά ευρήματα στη μελέτη των CVD αντιδράσεων που απασχολούν την διπλωματική εργασία, θα γινόταν προσπάθεια να πραγματοποιηθούν ομαλά προσομοιώσεις με μεγαλύτερο αριθμό αντιστροφών περιστροφής, αλλά όπως θα επεξηγηθεί και στα πορίσματα που προκύπτουν, δεν θα έπρεπε ο ερευνητής να περιμένει κάτι άξιο παρατήρησης ή κάποιο αποτέλεσμα που αναπροσαρμόζει τα συμπεράσματά του εάν επιβάλλονταν περισσότερες εναλλαγές κατεύθυνσης.

Για να κατασκευαστούν οι πίνακες που συμπυκνώνουν τα στοιχεία της σύγκρισης μεταξύ των διαφόρων προσομοιώσεων, συμπεριλήφθηκαν ως τιμές αναφοράς υπολογισμοί ασυμμετρίας για την περίπτωση που δεν γίνεται αντιστροφή περιστροφής. Οι τιμές αυτές ήταν διαθέσιμες από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη ασυμμετρίας που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 5.

Η αναφορά σε τιμές αφορά, όπως και στο σύνολο της εργασίας, τιμές μέσης θερμοκρασίας που αναπτύσσονται στα δύο χωρία πάνω από την επιφάνεια όπου πραγματοποιείται η αντίδραση χημικής

απόθεσης ατμού. Οι τιμές μέσης θερμοκρασίας κάθε χωρίο αποτελούν το κριτήριο της εργασίας για τη μελέτη της ασυμμετρίας των λύσεων, με την ποσοστιαία σύγκρισή τους να αποδίδει τον βαθμό ομοιότητας των αποτελεσμάτων. Η ασυμμετρία ελέγχεται για την περίπτωση των 1100K ως θερμοκρασία επιφάνειας αντίδρασης, 0.025Pa τιμή πίεσης εισόδου:

Πίνακας 7: Ασυμμετρία χωρίς αντιστροφή περιστροφής.

	No Rotation Reversal	
Συχνότητα (1/s)	Ασυμμετρία (Κ)	Ασυμμετρία (%)
0.25	0.92	0.20
0.45	0.91	0.20
0.60	0.85	0.18

Στον Πίνακα 7, για τις τιμές συχνότητας περιστροφής 0.25/s, 0,45/s και 0.60/s καταγράφεται η καθαρή διαφορά μέσης θερμοκρασίας που εντοπίζεται, τόσο σε απόλυτο, όσο και σε ποσοστιαίο βαθμό, των δύο χωρίων πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης. Τα αποτελέσματα αυτά ελήφθησαν από προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για ανάγκες προηγούμενης ερευνητικής ενότητας.

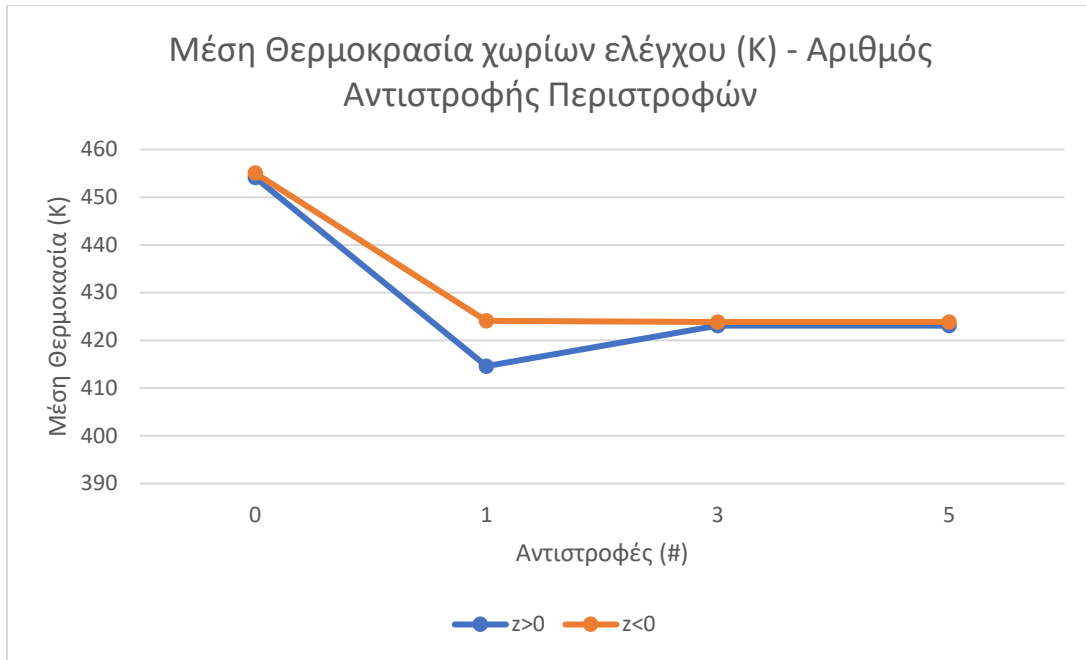
Το πόρισμα του κεφαλαίου 5.5 πως αύξηση της ταχύτητας περιστροφής της επιφάνειας αντίδρασης οδηγεί σε μείωση της ασυμμετρίας ισχύει και για τις τιμές του Πίνακα 7. Με βάση τα δεδομένα μέσης θερμοκρασίας (Κ) από τις προσομοιώσεις στις οποίες επιβάλλεται αντιστροφή της φοράς περιστροφής, προκύπτει ο Πίνακας 8:

Πίνακας 8: Απόλυτη (Κ) & Σχετική (%) Ασυμμετρία ανά Συχνότητα Περιστροφής (1/s) και Αριθμό Αντιστροφής Περιστροφών

Συχνότητα (1/s)	1 Αντιστροφή		3 Αντιστροφές		5 Αντιστροφές	
	Ασυμμετρία (Κ)	Ασυμμετρία (%)	Ασυμμετρία (Κ)	Ασυμμετρία (%)	Ασυμμετρία (Κ)	Ασυμμετρία (%)
0.25	9.4814	2.2868	0.7930	0.1874	0.7930	0.1874
0.45	0.7024	0.7024	0.5881	0.1387	0.5881	0.1387
0.60	0.5755	0.1354	0.4958	0.1167	0.4176	0.0983

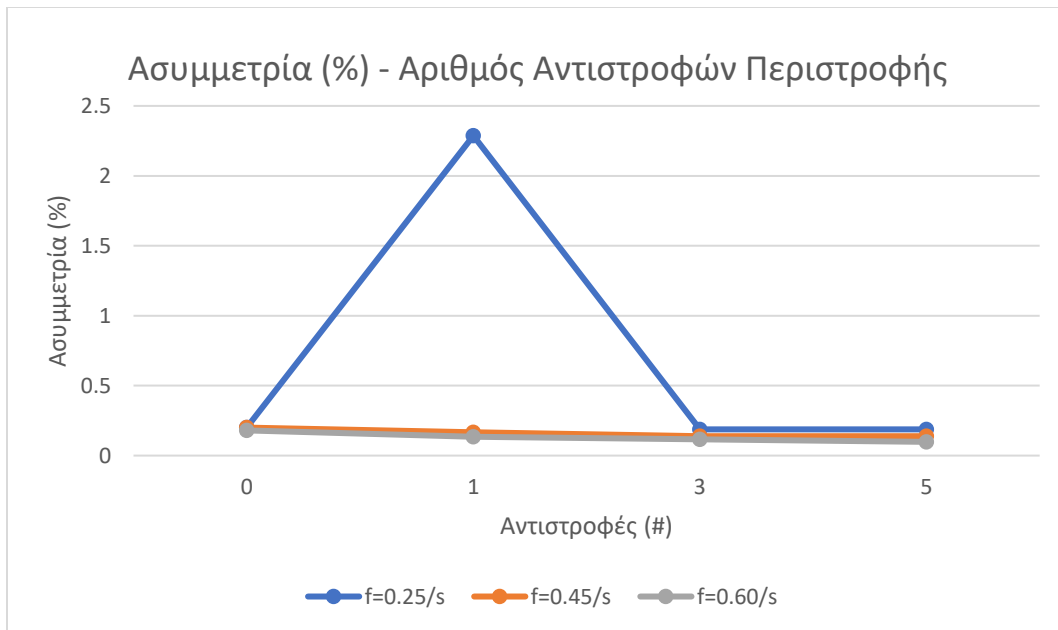
Η εξέταση του Πίνακα 8 ενισχύει και επιβεβαιώνει πως η αύξηση της συχνότητας περιστροφής οδηγεί σε βελτιωμένα ή έστω πιο συμμετρικά αποτελέσματα μέσης θερμοκρασίας, και κατά συνέπεια σε μεγαλύτερη ομοιομορφία στο τελικό προϊόν. Η ασυμμετρία (%) δεν βελτιώνεται σημαντικά όμως, πλην της πρώτης αντιστροφής που επιβάλλεται στην μικρότερη από τις συχνότητες περιστροφής που ελέγχονται (0.25/s).

Το γεγονός ότι η απόλυτη ασυμμετρία μειώνεται παράλληλα με την σχετική (%) αντιστροφή περιστροφής δεν επιτρέπει τον άμεσο εντοπισμό της πορείας της μέσης θερμοκρασίας. Υπενθυμίζεται ότι η μέση θερμοκρασία είναι σημαντική για τον ρυθμό απόθεσης της αντίδρασης. Εξετάζοντας τα δεδομένα, παρατηρείται ότι η μέση θερμοκρασία μειώνεται:



Διάγραμμα XXV: Μέση Θερμοκρασία χωρίων ελέγχου (K) - Αριθμός Αντιστροφής Περιστροφών

Η μείωση της μέσης θερμοκρασία δεν είναι επιθυμητή, καθότι επηρεάζεται ο ρυθμός απόθεσης και ταυτόχρονα παρατηρείται μια αύξηση της διαφοράς ανάμεσα στη μέση θερμοκρασία των δύο χωρίων ελέγχου. Η διαφορά αυτή συνεπάγεται αυτόματα επιδείνωση της ασυμμετρίας, σύμφωνα και με το Διάγραμμα XXVI:



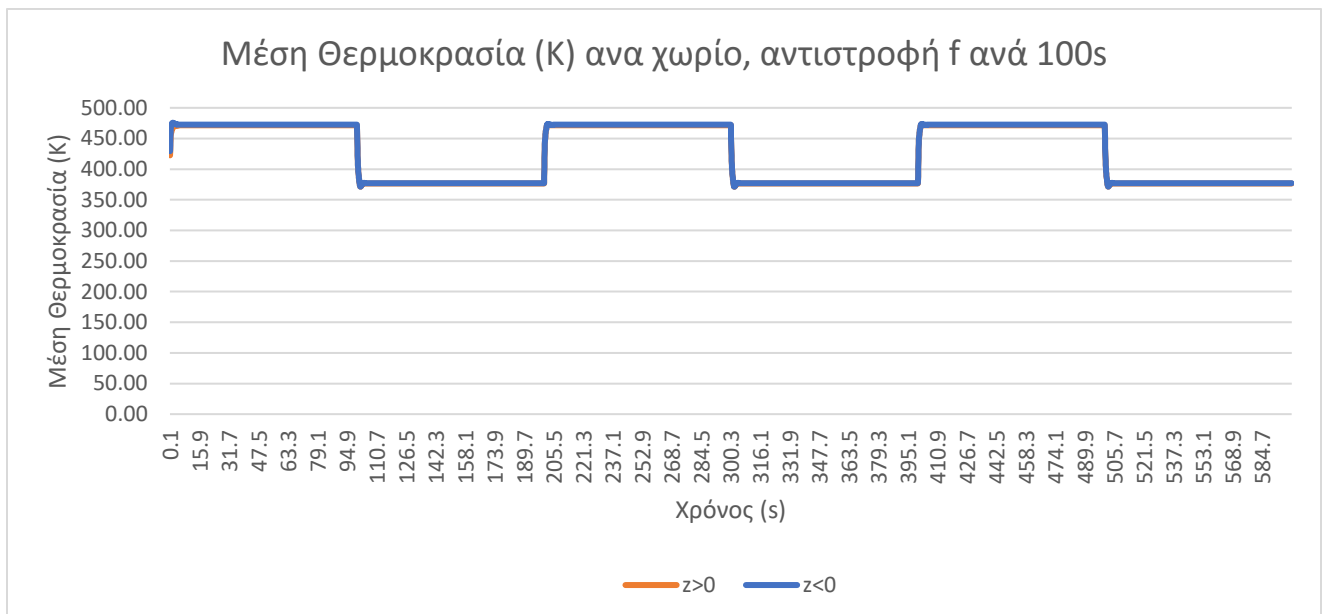
Διάγραμμα XXVI: Έλεγχος Ασυμμετρίας ανά αριθμό αντιστροφής περιστροφών για $f=0.25/s$, $f=0.45/s$ και $f=0.60/s$.

Το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνει την μεγάλη αύξηση στην ασυμμετρία που παρατηρήθηκε για 1 αντιστροφή περιστροφής και συχνότητα περιστροφής $f=0.25/s$. Και πέραν του σημείου αυτού όμως, η αντιστροφή της περιστροφής φαίνεται να μην βελτιώνει ιδιαίτερα την θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο χωρίων, με την μεγαλύτερη βελτίωση να καταγράφεται για $f=0.60/s$ όπου από 0.18% διαφορά μέσης θερμοκρασίας χωρίς ασυμμετρία, καταλήγει στο 0.10% έπειτα από 5 αντιστροφές της φοράς περιστροφής.

Συνολικά, η ιδέα της αντιστροφής της φοράς περιστροφής βασίζεται στην υπόθεση ότι εφόσον η επιβολή περιστροφής βελτιώνει σημαντικά την κατανομή μέσης θερμοκρασίας πάνω από την επιφάνεια αντίδρασης, μια νέα αντίστροφη περιστροφή θα μπορούσε να προσφέρει επιπλέον ομοιομορφία στην κατανομή θερμοκρασίας.

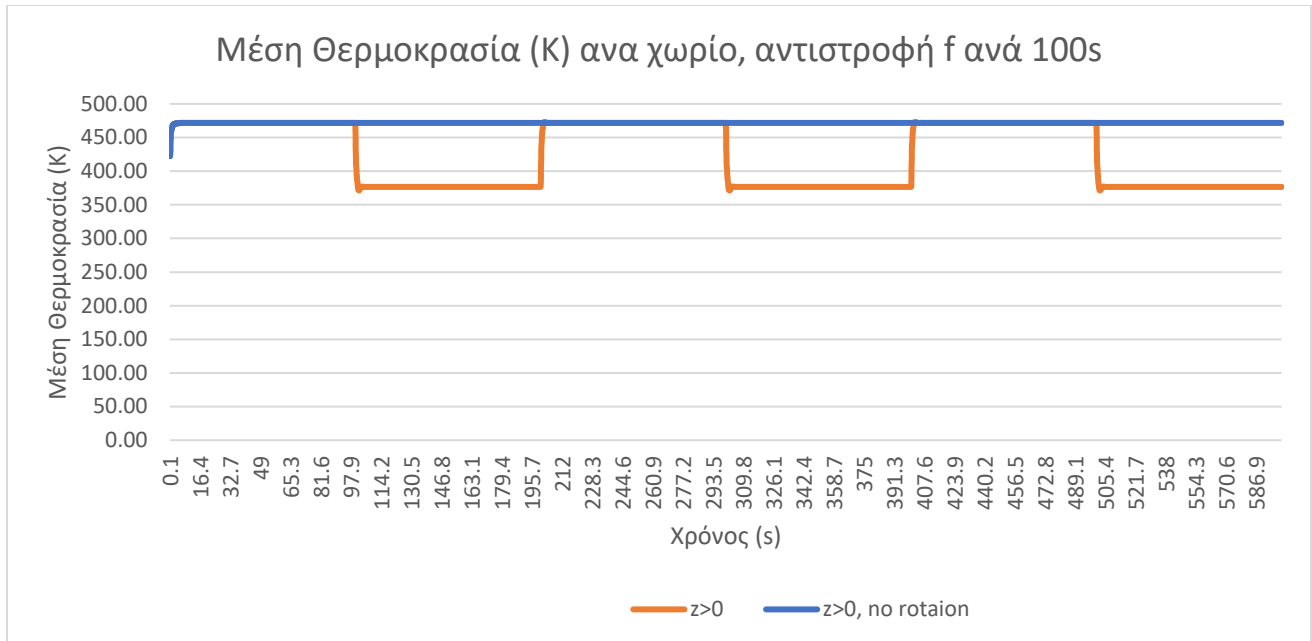
Οι προσομοιώσεις δείχνουν πράγματι ότι οι αντιστροφές οδηγούν σε πολύ μικρές θερμοκρασιακές διαφορές, οι οποίες αθροιστικά αποδίδουν τιμές μέσης θερμοκρασίας μικρότερης της αρχικής (χωρίς αντιστροφή περιστροφής) και αποτέλεσμα ένα μικρό κέρδος στην συμμετρία (%).

Η θερμοκρασιακή αυτή μεταβολή εντοπίζεται στο παρακάτω διάγραμμα με την πορεία της θερμοκρασίας ανά χωρίο ελέγχου όσο αυξάνονται οι αντιστροφές περιστροφής:



Διάγραμμα XXVII: Μέση Θερμοκρασία (K) ανά χωρίο, αντιστρέφοντας την φορά περιστροφής ανά 100s.

Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται σαφές ότι οι μέσες θερμοκρασίες των δύο χωρίων ελέγχου συμβαδίζουν ανεξαρτήτως του αριθμού των περιστροφών. Όμως η έντονη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας (υπάρχουν σημεία που να απέχουν έως και 95K) επηρεάζει αντίστοιχα την απόθεση και πιθανώς την ομοιομορφία του υμενίου. Σε σύγκριση με την πορεία που θα υπήρχε χωρίς εναλλαγή περιστροφής, για το χωρίο $z>0$:



Διάγραμμα XXVIII: Διάγραμμα Μέσης Θερμοκρασίας χωρίου z>0, έως 600s, με και χωρίς αντιστροφές για f=0.25/s.

Συμπερασματικά, εφόσον υπάρχει ασυμμετρία της τάξης >1%, και συνεπώς οι γραφικές παραστάσεις είναι αντιπροσωπευτικές και της συνολικής μέσης θερμοκρασίας, είναι λογικό ο μέσος θερμοκρασιακός όρος σε βάθος χρόνου να είναι μεγαλύτερος, και δυνητικά προτιμητέος, στην περίπτωση που δεν επιβάλλεται αντιστροφή περιστροφής.

7 Συμπεράσματα

7.1 Επιπτώσεις Περιοδικότητας

Η Χημική Απόθεση Ατμού αποτελεί μια βασική τεχνολογία για την παραγωγή υμενίων σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αντιδραστήρων CVD (Chemical Vapor Deposition reactors) με διαφορετική δομή ή γεωμετρία. Κοινός παρονομαστής είναι η ύπαρξη μιας θερμαινόμενης επιφάνειας στην οποία πραγματοποιείται αντίδραση σχηματισμού αντιδρώντων που εισέρχονται στον κύριο χώρο του αντιδραστήρα σε αέρια μίγματα.

Για συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του κατακόρυφου αντιδραστήρα CVD, οι λύσεις εμφανίζουν ταλαντωτική συμπεριφορά: η θερμοκρασία της επιφάνειας αντίδρασης θερμαίνει τις πλησιέστερες αέριες μάζες, με συνέπεια αυτές λόγω άνωσης να κινηθούν ανοδικά. Εκτοπίζουν την ψυχρότερη μάζα αέρα ο οποίος κατεβαίνει με τη σειρά του κοντά στην πηγή θερμότητας, δημιουργώντας μια δυναμική κατάσταση γύρω από την επιφάνεια που πραγματοποιείται η αντίδραση. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα δεν καταλήγει σε θέση ισορροπίας (steady state), αλλά παρουσιάζει περιοδικότητα. Η εμφάνιση περιοδικότητας δεν ισχύει καθολικά, αλλά αποτελεί εξειδικευμένη περίπτωση, η οποία προβλέπεται από υπολογιστικά μοντέλα για συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Γενικά, στους κατακόρυφους CVD αντιδραστήρες εμφανίζονται λύσεις μόνιμης κατάστασης.

Ο έλεγχος της περιοδικότητας των λύσεων είναι εξαιρετικά σημαντικός διότι όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 3, η ταλαντωτική συμπεριφορά οδηγεί σε ασυμμετρία των λύσεων στα χωρία πάνω από τα δύο νοητά ημιεπίπεδα της επιφάνειας αντίδρασης, με συνέπεια ένα ασύμμετρο τελικό προϊόν. Άρα η προσπάθεια περιορισμού της περιοδικότητας στην πραγματικότητα είναι προσπάθεια περιορισμού της ασυμμετρίας.

Η περιοδικότητα καταγράφεται μέσω της μέσης θερμοκρασίας, όπως αυτή υπολογίζεται μέσω του λογισμικού COMSOL Multiphysics 5.3a. Όπως και οποιοδήποτε άλλο περιοδικό φαινόμενο, έτσι και η περιοδικότητα των λύσεων της CVD διεργασίας, όπως αυτές εκφράζονται με την μέση θερμοκρασία, που αφορούν την παρούσα διπλωματική εργασία χαρακτηρίζεται από πλάτος και περίοδο. Η ομοιομορφία του υμενίου εξαρτάται από την θερμοκρασία, με συνέπεια ανισοκατανομή της θερμοκρασίας αναμένεται να οδηγεί σε αντίστοιχη ανισοκατανομή του πάχους του παραγόμενου film πυριτίου, επομένως αποτελεί έναν καλό δείκτη για την ομοιομορφία του προϊόντος.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραγράφων 2.1 και 2.4 όπου υπολογίζονται οι τιμές των μεγεθών αυτών για δεδομένα θερμοκρασίας (T_{wafer}) και συχνότητας περιστροφής (f) επιφάνειας αντίδρασης, γίνονται οι εξής παρατηρήσεις: Πρώτων, η περίοδος της ταλαντωτικής συμπεριφοράς, σε αντίθεση με το πλάτος της, είναι αντιστρόφως ανάλογη της T_{wafer} , με την αύξηση της οριζόμενης θερμοκρασίας στην επιφάνεια αντίδρασης να οδηγεί σε περιοδικότητα μικρότερης περιόδου. Το πλάτος φαίνεται να είναι ανεξάρτητο της παραμέτρου αυτής.

Για το πλάτος της περιοδικότητας, με βάση τα Διαγράμματα IV & X, παρατηρείται ότι αυξάνεται ταχύρρυθμα όσο αυξάνεται η ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται το wafer. Έπειτα από κάποια τιμή, οι μεταβολές είναι πολύ μικρότερες και προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, μέχρι να επιβληθεί η κρίσιμη

συχνότητα και το πλάτος απότομα να εκμηδενιστεί. Ο μηδενισμός του πλάτους της περιοδικότητας αποτελεί κριτήριο εντοπισμού της κρίσιμης συχνότητας ($f_{critical}$).

7.2 Κρίσιμη Συχνότητα

Στην βιβλιογραφία των βιομηχανικών εφαρμογών της CVD, προτείνεται η χρήση περιστρεφόμενης επιφάνειας αντίδρασης για τον περιορισμό της περιοδικότητας, άρα και των ασύμμετρων λύσεων. Η κρίσιμη τιμή αποτελεί την τιμή συχνότητας περιστροφής η οποία είναι η ελάχιστη δυνατή για την ολική κατάρρευση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς εντός ορισμένου χρονικού διαστήματος.

Η εργασία εξετάζει αρχικά τη σύνδεση της κρίσιμης συχνότητας με τη θερμοκρασία του υποστρώματος πάνω στο οποίο γίνεται η αντίδραση. Περιληπτικά, τα αποτελέσματα δείχνουν αναλογία και στατιστικά ισχυρή σύνδεση ανάμεσα σε $f_{critical}$ και T_{wafer} . Μάλιστα, όσο πιο υψηλή έχει οριστεί η τιμή της θερμοκρασίας του wafer, τόσο μεγαλύτερη πρέπει να είναι και η συχνότητα περιστροφής του. Η αναλογία αυτή εξηγείται από την δυναμική ανάμεσα στις ψυχρές και θερμές αέριες μάζες που περιβάλλουν την επιφάνεια αντίδρασης. Όσο μεγαλύτερη θερμότητα προσφέρεται στο περιβάλλον, τόσο πιο έντονες οι θερμοκρασιακές διαφορές που θα προκύψουν, με αποτέλεσμα να είναι ολοένα και δυσκολότερο να υπερνικηθεί η δυναμική αυτή. Συνεπώς απαιτείται ολοένα και μεγαλύτερη ταχύτητα περιστροφής.

Η κρίσιμη συχνότητα αποτελεί συνεπώς ένα βασικό μέγεθος που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό μιας παραγωγικής διαδικασίας μέσω CVD. Φυσικά, η έννοια της κρίσιμης συχνότητας είναι σημαντική στα χωρία λύσεων τα οποία προκύπτουν από τα υπολογιστικά μοντέλα και αφορούν συνθήκες λειτουργίας που αναμένεται να οδηγήσουν σε περιοδική συμπεριφορά. Στο κεφάλαιο 5.5 ο έλεγχος που πραγματοποιήθηκε πράγματι κατέληξε στην σύνδεση συχνότητας περιστροφής και ασυμμετρίας λύσεων (βλ. Διάγραμμα XIX). Όσο μεγαλύτερη η συχνότητα, τόσο μικρότερη η ασυμμετρία. Μάλιστα, από την κρίσιμη συχνότητα και άνω, η ασυμμετρία μειώνεται αισθητά σε σχέση με συχνότητες μικρότερες της $f_{critical}$, ενώ παρουσιάζει πολύ μικρότερες μεταβολές έπειτα από την τιμή αυτή. Εφόσον, για τιμές ταχύτητας περιστροφής μεγαλύτερης της κρίσιμης, ανεβαίνει η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον αντιδραστήρα, ο υπεύθυνος της διεργασίας πρέπει να βρει μια ισορροπία. Μεγαλύτερη συχνότητα περιστροφής απαιτεί μεγαλύτερη δαπάνη ενέργειας και αυξημένη θερμική καταπόνηση του αντιδραστήρα, αλλά το σύστημα είναι απαραίτητο να οδηγείται σε ισορροπία και η ασυμμετρία να είναι κατά το δυνατό μικρότερη.

7.3 Περιστροφική Κίνηση και Ασυμμετρία

Η μελέτη της πορείας της ασυμμετρίας έφερε το πρώτο πόρισμα της εργασίας αυτής για το οποίο η κρίσιμη συχνότητα φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του μεγέθους που εξετάζεται. Η ασυμμετρία, που καταγράφεται ως ποσοστιαία μεταβολή της διαφοράς που προκύπτει στις μέσες τιμές θερμοκρασίας ανάμεσα στα δύο χωρία που ελέγχονται, ακολουθεί φθίνουσα πορεία μέχρι ένα ελάχιστο. Κατόπιν σταθεροποιείται περίπου στο 0.20% ανεξαρτήτως της τιμής και δεν εμφανίζεται κάποια ιδιαίτερη αλλαγή στην κρίσιμη συχνότητα. Συμπερασματικά, η περιστροφική κίνηση βελτιώνει τα επίπεδα συμμετρίας που προσομοιώνονται αλλά όχι λόγω της σταδιακής κατάρρευσης της ταλαντωτικής συμπεριφοράς, εφόσον

η ασυμμετρία παραμένει περίπου στα ίδια επίπεδα έπειτα από κάποια τιμή περιστροφής μικρότερη της κρίσιμης. Επαληθεύεται και γραφικά, μέσω του Διαγράμματος XXI όπου δεν διακρίνεται οποιαδήποτε σύνδεση πλάτους ταλάντωσης και ασυμμετρίας στον αντιδραστήρα.

7.4 Εναλλαγή Φοράς Περιστροφής

Η εργασία στο κεφάλαιο 4 απασχολήθηκε με τη θεωρία πως η εναλλαγή της φοράς της περιστροφής από δεξιόστροφη σε αριστερόστροφη ή το ανάποδο, μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω τα αποτελέσματα της διεργασίας CVD. Η υπόθεση αυτή βασίζεται στη σκέψη πως μια αντιστροφή της περιστροφής μπορεί να ανακαταναείμει ακόμα πιο συμμετρικά της ροές αερίων που φέρουν τα αντιδρώντα που θα αποτεθούν στην επιφάνεια αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι πράγματι η αντιστροφή της περιστροφικής κίνησης της επιφάνειας αντίδρασης βελτιώνει τη συμμετρία των λύσεων όπως αυτές καταγράφονται από μέσες θερμοκρασίες στα δύο ημισφαίρια που ορίζουν το wafer. Η μείωση της ασυμμετρίας των λύσεων όμως δεν είναι σημαντική. Μάλιστα, η μικρή βελτίωση που καταγράφεται έρχεται εις βάρος της μέσης θερμοκρασίας, γεγονός που αναμένεται να επηρεάσει αρνητικά τον ρυθμό απόθεσης και κατ' επέκταση την ταχύτητα παραγωγής του υμενίου.

8 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Η μελλοντική έρευνα πάνω στην παραγωγή υμενίου από κατακόρυφο αντιδραστήρα CVD είναι σημαντικό να συνδέσει και υπολογιστικά με την εκτέλεση πειραμάτων και προσομοιώσεων την ανισοκατανομή θερμοκρασίας με το πάχος του υμενίου. Η συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών είναι εφικτή, εφόσον το πάχος εξαρτάται άμεσα από την χρονικά μεταβαλλόμενη απόθεση που γίνεται στην επιφάνεια αντίδρασης. Με τη σειρά της, η ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η χημική απόθεση ατμού εξαρτάται από την θερμοκρασία πάνω από το υπόστρωμα.

Ακόμα, εφόσον αναμένεται η κατανομή της θερμοκρασίας να επηρεάζει την απόθεση και κατά συνέπεια την ομοιομορφία του προϊόντος, θεμιτός είναι ο έλεγχος άλλων αντιδραστήρων CVD, με άλλη γεωμετρία και δομή. Έτσι, ίσως όταν πρέπει να χρησιμοποιηθούν συνθήκες λειτουργίας οι οποίες αναμένεται να οδηγήσουν σε περιοδικότητα στον κατακόρυφο CVD αντιδραστήρα, κάποιος άλλος τύπου αντιδραστήρα, ή ένας κατακόρυφος CVD αντιδραστήρας με κεκλιμένη επιφάνεια αντίδρασης (και εντοπισμός της βέλτιστης γωνίας) να μπορεί να οδηγή το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας και ένα πιο ομοιόμορφο προϊόν.

Σε δεύτερο επίπεδο, μπορεί να γίνει μια ανάλυση ποιότητας του παραγόμενου υμενίου, ώστε να διευκρινιστεί η επιρροή της ασυμμετρίας στην ποιότητά του ως προϊόν. Ένας τέτοιος έλεγχος θα πρέπει να περιλαμβάνει τις μηχανικές αντοχές, την αδιαβροχοποίηση που προσφέρει, την χρόνο ζωής και πιθανές δυσκολίες στη χρήση και αποθήκευση του σε περίπτωση σημαντικής ασυμμετρίας.

Τέλος, με εφαρμογή αριθμητικών μεθόδων είναι πιθανότατα εφικτή η χρήση κάποιου υπολογιστικού ή/και προγραμματιστικού περιβάλλοντος, ώστε οι περιοδικές λύσεις να υπολογίζονται αλγοριθμικά χωρίς την διεξαγωγή πειραμάτων ή την εκτέλεση πλήθους προσομοιώσεων σε τρισδιάστατα μοντέλα. Σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται σημαντική μείωση πόρων που πρέπει να καταναλωθούν, είτε υπό τη μορφή αντιδραστηρίων και μηχανικής και χημικής καταπόνησης στην περίπτωση του εργαστηριακού πειράματος, είτε με τη μορφή υπολογιστικού χρόνου και κόστους για τις προσομοιώσεις.

9 Παράρτημα

Στο σημείο αυτό εξηγείται η μεθοδολογία υπολογισμού της περιόδου ταλάντωσης των λύσεων. Δηλαδή αναλύεται η διαδικασία υπολογισμού της περιοδικότητας με την οποία εμφανίζονται οι λύσεις των διεργασιών όπου ο συνδυασμός ταχύτητας περιστροφής και αρχικής θερμοκρασίας του wafer δεν είναι ικανός να οδηγήσει σε steady state.

Η μεθοδολογία ξεκινά με την υπόθεση πως δύο είναι οι χαρακτηριστικές τιμές της ταλάντωσης, αυτές που αντιστοιχούν στο πλάτος της, δηλαδή τα τοπικά μέγιστα και ελάχιστα. Ως περίοδος ταλάντωσης ορίζεται το χρονικό διάστημα ανάμεσα στη στιγμή που η περιοδικότητα θα εμφανίσει τοπικό μέγιστο (ή ελάχιστο) έως την επόμενη χρονική στιγμή που θα βρίσκεται πάλι στην ίδια θέση. Συνεπώς είναι θεμιτό να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της περιόδου ταλάντωσης τα τοπικά μέγιστα και ελάχιστα από τα δεδομένα μέσης θερμοκρασίας, όπως καταγράφονται από τις προσομοιώσεις στο περιβάλλον του λογισμικού COMSOL Multiphysics 5.3a.

Οι λύσεις που αποδίδει το COMSOL κατά την προσομοίωση των λύσεων ενός time dependent προβλήματος είναι ασυνεχείς, εφόσον η προσέγγιση του λογισμικού είναι βηματική. Οι προσομοιώσεις της διεργασίας έτρεξαν με υπολογιστικό βήμα 0.1s, είτε «έτρεχαν» για 100 είτε για 200 δευτερόλεπτα. Συνεπώς οι λύσεις που εμφανίζονται ως μέγιστες ή ελάχιστες στην πραγματικότητα μπορεί να είναι πολύ κοντά μεν σε αυτά, αλλά όχι ακριβώς ταυτόσημες με τα τοπικά ακρότατα. Αυτό δημιουργεί δύο εμπόδια στον χειρισμό των δεδομένων. Πρώτο, η ύπαρξη δύο ίσων συνεχόμενων τιμών. Δεύτερο πρόβλημα είναι η ελαφριά διακύμανση του ακρότατου όσο εξετάζεται η περιοδικότητα. Ακόμα και όταν έχουν παρέλθει 70s στην προσομοίωση, με συνέπεια η ταλαντωτική συμπεριφορά του συστήματος να έχει μονιμοποιηθεί, τα τοπικά ακρότατα μπορεί να διαφέρουν ελαφρώς μεταξύ τους, τόσο για λόγους στρογγυλοποίησης όσο και λόγω της βηματικής επίλυσης. Η βηματική επίλυση μπορεί στην περιοχή που εμφανίζεται κάποιο τοπικό ακρότατο να μην συμπίπτει με συνέπεια ακριβώς στο σημείο αυτό, αλλά να βρεθεί κάπου πολύ κοντά, εάν η πραγματική τιμή της ταλάντωσης δεν προσεγγίζεται εξαιρετικά από τιμές με ακρίβεια δέκατου της μονάδας. Επεξηγηματικά, έστω ότι η «πραγματική» περίοδος της περιοδικότητας είναι 2.565s. Εάν θεωρηθεί ότι τη χρονική στιγμή 0 η θερμοκρασιακή τιμή βρίσκεται σε κάποιο ακρότατο, μετά από 1.3s όπου είναι η κοντινότερη τιμή που θα ελέγξει η προσομοίωση στο επόμενο ακρότατο, δεν θα είναι το «πραγματικό» ακρότατο, καθότι αυτό θα έχει παρέλθει κατά 0.0175s.

Το τελευταίο πρόβλημα δεν επηρεάζει σημαντικά τον υπολογισμό της περιόδου της ταλάντωσης. Απασχολεί την εργασία στο ζήτημα του πλάτους της. Όπως αναλύεται διεξοδικά στην παράγραφο για το πλάτος της περιοδικότητας που συναντάται σε CVD διεργασίες, αυτό επιλύεται λαμβάνοντας υπ' όψη είτε το σύνολο των ακροτάτων, είτε αποκλειστικά τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή που εμφανίζονται αντί τοπικά ακρότατα.

Η πιθανή εμφάνιση δύο συνεχόμενων τιμών που αποτελούν δυνητικά τοπικό ακρότατο επιλύεται παραβλέποντας τη 1 εκ των 2. Εφόσον το ακρότατο μπορεί να εμφανιστεί μόνο μια συγκεκριμένη στιγμή, είναι άτοπο να έχει διάρκεια. Για να μην υπάρχει ζήτημα επιλογής της τιμής που θα κρατηθεί ως «ορθή», δεν καταμετράται η χρονική διάρκεια ανάμεσα σε 2 τοπικά μέγιστα ή ελάχιστα ώστε να οριστεί η περίοδος. Γίνεται καταμέτρηση όλων των χρονικών διαστημάτων που δεν περιλαμβάνουν τοπικό θερμοκρασιακό ακρότατο και καταμέτρηση του αριθμού των χρονικών στιγμών

που εμφανίζουν κάποια ελάχιστη ή μέγιστη τιμή. Σε κάθε ακρότατο αντιστοιχούν δύο χρονικές περίοδοι, πριν και μετά από αυτό, όπου δεν υπάρχει κάποιο άλλο ακρότατο και συνεπώς ορίζουν μια περίοδο ταλάντωσης. Συνεπώς μια απλή διαίρεση των χρονικών περιόδων με τον αριθμό των ακροτάτων θα δώσει με μεγάλη ακρίβεια την περίοδο της ταλάντωσης των λύσεων που εμφανίζονται στις προσομοιώσεις για τιμές συχνότητας περιστροφής μικρότερες της κρίσιμης. Εδώ πρέπει να εξεταστεί το αν ο αριθμός ακροτάτων που έχει καταγραφεί είναι μονός ή ζυγός. Είναι σημαντικό καθότι μία περίοδος περιλαμβάνει δύο ακρότατα, συνεπώς εάν το πλήθος των ακροτάτων είναι μονός αριθμός, η απλή διαίρεση δεν θα δώσει το πραγματικό αποτέλεσμα, αφού για κάποια τιμή ακρότατου θα υπάρχει μία χρονική περίοδος που περισσεύει. Η επίλυση του ζητήματος αυτού καταγράφεται στη διαδικασία υπολογισμών.

Οι υπολογισμοί που απαιτούνται δημιουργούν την ανάγκη να ξεχωρίσουν τα ακρότατα από τις υπόλοιπες τιμές. Πρώτο βήμα λοιπόν είναι να καταγραφούν οι τιμές που αποτελούν ακρότατα, δηλαδή μικρότερες τόσο από την προηγούμενη τιμή θερμοκρασίας, όσο και από την επόμενη ή αντίστοιχα μεγαλύτερες από την προηγούμενη και επόμενη τιμή. Σε διαφορετική περίπτωση μετατρέπονται σε μηδενικά ώστε να μπορούν να καταμετρηθούν συνολικά, μέσω του παρακάτω function στο MS Excel:

$$=IF(AND(T_x \geq T_{x-1}, T_x \geq T_{x+1}), T_x, IF(AND(T_x \leq T_{x-1}, T_x \leq T_{x+1}), T_x, 0))$$

Μέσω του παραπάνω IF function, εάν η θερμοκρασία T_x είναι μεγαλύτερη και από την τιμή T_{x-1} και από την τιμή T_{x+1} , καταγράφεται αυτούσια, Εάν δεν ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, ελέγχεται αν η τιμή T_x είναι μικρότερη και από την T_{x-1} και από την T_{x+1} . Εφόσον ικανοποιείται η δεύτερη αυτή συνθήκη, η τιμή καταγράφεται. Σε αντίθετη περίπτωση, η τιμή T_x που ελέγχεται δεν αποτελεί ακρότατο, και αντικαθίσταται με την τιμή 0:

381.45	380.52	379.45	377.39	379.61	0	0	0	0	0
381.38	380.46	379.09	376.70	378.50	0	0	0	0	0
381.32	380.42	378.78	376.12	377.41	0	0	0	0	0
381.27	380.37	378.53	375.66	376.39	0	0	0	0	0
381.23	380.33	378.34	375.33	375.47	0	0	0	0	0
381.21	380.30	378.20	375.12	374.69	0	0	0	0	0
381.19	380.28	378.12	375.04	374.06	381.19	380.28	0	375.04	0
381.19	380.28	378.09	375.08	373.61	381.19	380.28	378.09	0	0
381.20	380.31	378.12	375.25	373.34	0	0	0	0	0
381.22	380.36	378.21	375.52	373.23	0	0	0	0	373.23
381.25	380.43	378.35	375.89	373.28	0	0	0	0	0


Δεύτερο βήμα είναι η εξάλειψη των συνεχών ίσων τιμών. Αυτό γίνεται με μια απλή IF function ως εξής:

$$=IF(T_{x+1}=T_x, 0, T_{x+1})$$

Μέσω της δεύτερης IF function, εάν κάποια τιμή είναι ίση της προηγούμενης, παίρνει την τιμή 0, ειδάλλως παραμένει ως έχει. Ένα πλεονέκτημα του ελέγχου αυτού είναι η πως δεν επηρεάζεται από τις

μετρήσεις που έχουν ήδη μετατραπεί, καθώς αν και είναι όλες ίσες μεταξύ τους, αλλά εν τέλει παραμένουν 0. Συνεπώς δεν χρειάζεται κάποιο «φίλτρο» ώστε να ελέγχει μόνο τους θετικούς αριθμούς, και μπορεί να εφαρμοστεί καθολικά στον πίνακα με τα αποτελέσματα του πρώτου βήματος:

0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
381.19	380.28	0	375.04	0
381.19	380.28	378.09	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	373.23
0	0	0	0	0



0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
381.19	380.28	0	375.04	0
0	0	378.09	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	373.23
0	0	0	0	0

Στο σημείο αυτό προκύπτει ένα υπολογιστικό πρόβλημα που δεν αυτοματοποιείται στο MS Excel. Υπολογιστικά πρέπει κάθε ένα από τα «0» που αντιστοιχούν σε χρονικές στιγμές, να συνδέουν δύο ακρότατα, ώστε να είναι εφικτή η σύνδεση των χρονικών διαστημάτων με αυτά και η καταμέτρηση τους. Συνεπώς, τα «0» που εμφανίζονται στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας πρέπει να μην καταμετρώνται. Επίσης η τελευταία τιμή καταγράφεται συχνά ως «ακρότατο» σύμφωνα με τη συνθήκη που δόθηκε και δεν μηδενίζεται. Αυτό συμβαίνει διότι το επόμενο κελί (άρα η επόμενη τιμή) είναι κενό και εάν τυχόν η τελευταία τιμή (στα 100s δηλαδή) είναι μεγαλύτερη από την τιμή που προηγείται, καταγράφεται ως τοπικό μέγιστο.

Εφόσον στο παραπάνω συμπεριληφθεί και το γεγονός ότι δεν είναι θεμιτή η χρήση όλων των χρονικών περιόδων, αλλά μόνο μετά το πέρας των 50s, ώστε να έχει ομαλοποιηθεί η περιοδικότητα, αναγκαστικά το εύρος των τιμών που θα ελεγχθεί επιλέγεται από τον χρήστη και όχι αλγοριθμικά. Η επιλογή αυτή επαναλαμβάνεται ξεχωριστά για κάθε προσομοίωση. Συνεπώς, από τις τιμές που αντιστοιχούν σε $t > 50s$ και έπειτα, ο ερευνητής καλείται να επιλέξει τα δεδομένα που θα χρησιμοποιηθούν, εντοπίζοντας τις τιμές από το πρώτο μέχρι και το τελευταίο ακρότατο που συναντά παραλείποντας τις υπόλοιπες. Το τελευταίο ακρότατο δεν συμπεριλαμβάνεται στα δεδομένα που θα συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς γιατί δυνητικά αποτελεί εφαλτήριο του επόμενου κύκλου τιμών και η χρονική στιγμή εκείνη δεν ανήκει σε περίοδο που έχει ολοκληρωθεί στα 100s της προσομοίωσης.

Με αυτή τη διαδικασία, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας, για τις τιμές της ταχύτητας περιστροφής μικρότερες της κρίσιμης:

Πίνακας 9: Καταμέτρηση πλήθους χρονικών στιγμών ανάμεσα σε ακρότατα και πλήθους ακροτάτων ανά ταχύτητα περιστροφής επιφάνειας αντίδρασης.

Frequency (1/s)	Non Extrema (#)	Extrema (#)
NO ROT	451	39
0.01	465	19
0.02	464	19
0.03	462	19
0.04	466	19
0.05	444	18
0.06	442	18
0.07	443	18
0.08	469	19
0.09	448	18
0.10	447	18
0.11	451	18

Η στήλη των τιμών που δεν αποτελούν ακρότατα συμπληρώνεται με την καταμέτρηση όσων στοιχείων ισούνται με μηδέν, στο διάστημα που έχει ορίσει ο ερευνητής:

$$=COUNTIF(T_{FirstExtrema}:T_{LastExtrema-1}, "=0")$$

Η στήλη των ακροτάτων στα δεξιά συμπληρώνεται με την καταμέτρηση των μη μηδενικών κελιών στο ίδιο διάστημα:

$$=COUNTIF(T_{FirstExtrema}:T_{LastExtrema-1}, ">0")$$

Από τα παραπάνω δεδομένα, διαιρώντας αυτά της μεσαίας στήλης με αυτά της δεξιάς στήλης, υπολογίζεται το χρονικό διάστημα που χωρίζει δύο ακρότατα. Μία περίοδος της ταλάντωσης θα περιλαμβάνει δύο τέτοια μεσοδιαστήματα καθώς και δύο ακρότατα. Εφόσον κάθε τιμή θερμοκρασίας αποτυπώνεται σε 0.1s λόγω της βηματικής επίλυσης, η περίοδος θα υπολογιστεί σε s με τον τύπο:

$$Oscillation=(T_{\text{μεσοδιαστήματος}}*2)/10+2/10 \text{ (s)}.$$

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο των Βασικών Αποτελεσμάτων.

10 Βιβλιογραφία

- "περίοδος", Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα (Τόμ. 49). (1992). Αθήνα: ΠΑΠΥΡΟΣ ΓΡΑΦΙΚΑΙ ΤΕΧΝΑΙ.
- Baron, A. R. (2021). *Chemistry of the Main Group Elements*. Davis, California: LibreTexts.
- Cheimarios. (2011). Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions. *Chemical Engineering Journal* , 1.
- Cheimarios. (2019). Beware of symmetry breaking and periodic flow regimes in axisymmetric CVD reactor setups. *Computers and Chemical Engineering*, 2-3.
- Coltrin. (1987). A mathematical model of silicon chemical vapor deposition. *Annual Review of Physical Chemistry* , 109-140.
- Field. (1988). Simulation and growth rate uniformity of MOVPE InP using adducts. *Journal of Crystal Growth*.
- Filtvedt. (2012). Chemical Vapor Deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed factors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 10-11.
- H. Kahn, A. H. (2001). Polysilicon: Mechanical Properties. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1,4.
- Holstein , W. L. (1992). *DESIGN AND MODELING OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION REACTORS*. Oxford, Great Britain: Pergamon Press.
- Information, N. C. (2011, August 11). *Compound Summary for CID 23953, Silane*. Ανάκτηση από PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silane#section=Patents>
- Information, N. C. (2021, August 11). *PubChem*. Ανάκτηση από PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/386635201>
- Kavousanakis, C. K. (2019). *On the effect of self-sustained periodic flows on film thickness non-uniformity during CVD*. Athens.
- Kleijn, C. (2002). *Chemical physics of thin film deposition processes for micro- and nano-technologies*. Amsterdam, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Komiyama, H. (1999). Chemical Reaction Engineering in the design of CVD reactors. *ELSEVIER*, 1-2.
- Koronaki, E. (2014). Non-Axisymmetric Flow Fields in Axisymmetric CVD Reactor Setups Revisited: Influence on the Film's Non-Uniformity. *The Electrochemical Society*, 2.
- Nyce. (187). Proc. 10th Intern. Conf. *Chemical Vapor Disposition*, 53-60.
- Santen, H. V. (2000). Symmetry breaking in a stagnation-flow CVD reactor. *Journal of Crystal Growth*, 1-3.

Schmidt Ingo, B. C. (2001). Low temperature CVD diamond deposition using halogenated precursors — deposition on low melting materials: Al, Zn and glass. *Materials Today*, 347-351.

Tsuchiya, T. (2008). *Silicon and Related Materilas*. Kyoto: Kyoto University.

VaporTech. (2020, January 12). *What Industries and Applications Use PVD and DLC Coating?* Ανάκτηση από vaportech.com: <https://vaportech.com/what-industries-and-applications-use-pvd-and-dlc-coating/>