



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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΤΡΙΚΟΥΡΑΚΗ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΑΤΜΟ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Ανδρέα Μπουντουβή για την εμπιστοσύνη ανάθεσης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ τη Δρα. Ελένη Κορωνάκη και τον Δρ. Νικόλαο Χειμαριό, οι οποίοι ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής, με καθοδήγησαν και με συμβούλευσαν δίνοντας μου πληροφορίες και υποδείξεις σε κάθε στάδιο της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης, το γραφείο Ευρωπαϊκών προγραμμάτων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, που μου έδωσε τη δυνατότητα εκπόνησης μέρους της διπλωματικής μου, στο εξωτερικό, στο πλαίσιο του προγράμματος Erasmus.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδελφή μου, που στάθηκαν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1 Χημική απόθεση από ατμό	8
1.2 Είδη αντιδραστήρων απόθεσης από ατμό	11
1.3 Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης πυριτίου από ατμό	14
1.4 Χημικές αντιδράσεις απόθεσης	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	18
2.1 Μαθηματικό πρόβλημα	18
2.2 Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων	20
2.3 Χαρακτηριστικοί αδιάστατοι αριθμοί	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	23
3.1 Παραμετρική ανάλυση: Μεταβολή της θερμοκρασίας υποστρώματος, T_{wafer}	23
3.1.1 Επίδραση στην κατανομή θερμοκρασίας	23
3.1.2 Επίδραση στο πεδίο ροής	29
3.1.3 Ρυθμοί ανάπτυξης (growth rates)	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	44

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημική απόθεση από ατμό ΧΑΑ, (chemical vapor deposition - CVD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή στερεών λεπτών υμενίων σε ειδικά σχεδιασμένους αντιδραστήρες. Η πρόδρομη χημική ένωση, που περιλαμβάνει το συστατικό που πρόκειται να αποθεθεί, εισέρχεται στον αντιδραστήρα με φέρον αέριο και μεταφέρεται προς θερμαινόμενο υπόστρωμα. Από τις χημικές αντιδράσεις τόσο στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα (αέρια φάση) όσο και στο υπόστρωμα παράγεται και αποτίθεται το υμένιο στο υπόστρωμα. Η γεωμετρία του αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με τις συνθήκες λειτουργίας, όπως τη θερμοκρασία του υποστρώματος, τη σύνθεση του αερίου μείγματος, και την πίεση λειτουργίας, αποτελούν παραμέτρους σχεδιασμού, που επηρεάζουν το τελικό προϊόν, συγκεκριμένα το ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου.

Σε αυτή την εργασία προσομοιώνεται η λειτουργία αντιδραστήρα ΧΑΑ, παραγωγής υμενίων πυριτίου από σιλάνιο με φέρον αέριο άζωτο. Η προσομοίωση γίνεται με χρήση σύγχρονων εργαλείων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής τα οποία αντιμετωπίζουν την αλληλεπίδραση φαινομένων μεταφοράς και χημικής κινητικής. Οι διαφορικές εξισώσεις με μερικές παραγώγους που διατυπώνουν τη διατήρηση ορμής, μάζας, ενέργειας και χημικών συστατικών διακριτοποιούνται και επιλύονται προσεγγιστικά με τον εμπορικό κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής Ansys/Fluent.

Η μη γραμμικότητα του όλου προβλήματος, που οφείλεται κυρίως στον ανταγωνισμό ελεύθερης και εξαναγκασμένης συναγωγής, οδηγεί σε πολλαπλότητα λύσεων και αλλαγή της ευστάθειας τους, για συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Σε θερμοκρασία υποστρώματος 500K δεν προκύπτει πολλαπλότητα λύσεων, και υπολογίζεται ένας ευσταθής κλάδος. Για θερμοκρασίες 700K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K, παρατηρήθηκε πολλαπλότητα λύσεων και ύπαρξη δύο ευσταθών κλάδων. Όταν κυριαρχεί η ελεύθερη συναγωγή παρατηρούνται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες στον όγκο του αντιδραστήρα, ενώ όταν κυριαρχεί η εξαναγκασμένη συναγωγή παρατηρούνται υψηλότερες θερμοκρασίες κοντά στο υπόστρωμα. Στην περιοχή των 700K-800K παρατηρείται αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου με τη θερμοκρασία, επειδή η απόθεση ελέγχεται από τη χημική κινητική. Αντίθετα, στην περιοχή 1000K-1400K παρατηρείται σταθερότητα στο ρυθμό ανάπτυξης, ενδεικτικό του ότι η απόθεση ελέγχεται από τη μεταφορά (διάχυση) των αντιδρώντων συστατικών. Εκτός από το άζωτο μελετήθηκε και η περίπτωση υδρογόνου ως φέροντος αερίου. Δεν προκύπτει πολλαπλότητα λύσεων και ο υπολογιζόμενος κλάδος για συγκεκριμένη θερμοκρασία 700K είναι ευσταθής.

ABSTRACT

The chemical vapor deposition (CVD), is a widely used method for the production of thin solid films on specially designed reactors. The precursor compound, which includes the component to be deposited, enters the reactor with a carrier gas and is transported to a heated substrate. The film is produced and deposited on the substrate by chemical reactions in both the bulk of the reactor (gas phase) and on the substrate. The geometry of the reactor, along with the operating conditions such as the substrate temperature, the composition of the gas mixture, and the operating pressure, are design parameters that affect the final product, namely the growth rate of the film.

In this thesis, we simulate the operation of a CVD reactor for the production of silicon film from precursor silane by using nitrogen as carrier gas. The simulation employs modern computational fluid dynamics (CFD) tools which account for the interaction of transport phenomena and chemical kinetics. The partial differential equations of conservation of momentum, mass, energy and chemical species are discretized and solved approximately by the CFD code Ansys / Fluent.

The non-linearity of the problem, due mainly to the competition of free and forced convection, leads to multiplicity of solutions and their stability change for certain values of the operating parameters of the reactor.

For a substrate temperature of 500K, there is no multiplicity of solutions and a single stable branch is calculated. For temperatures 700K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K, multiple solutions are obtained and two stable branches are calculated. When free convection dominates, it is observed relatively high temperature prevails in the reactor volume whereas, when forced convection dominates, the high temperature region is reduced in the vicinity of the substrate. In the substrate temperature region 700K-800K,

an increase in growth rate is observed as the temperature increases, because the deposition is controlled by the chemical kinetics. In contrast, in the region 1000K-1400K, the observed growth rate is practically independent on the temperature, indicating that the deposition is controlled by the transport (diffusion) of the reacting species. Additional computations with hydrogen as carrier gas were done; the results show that, in contrast to the nitrogen case, no multiplicity of solutions is observed at 700K.

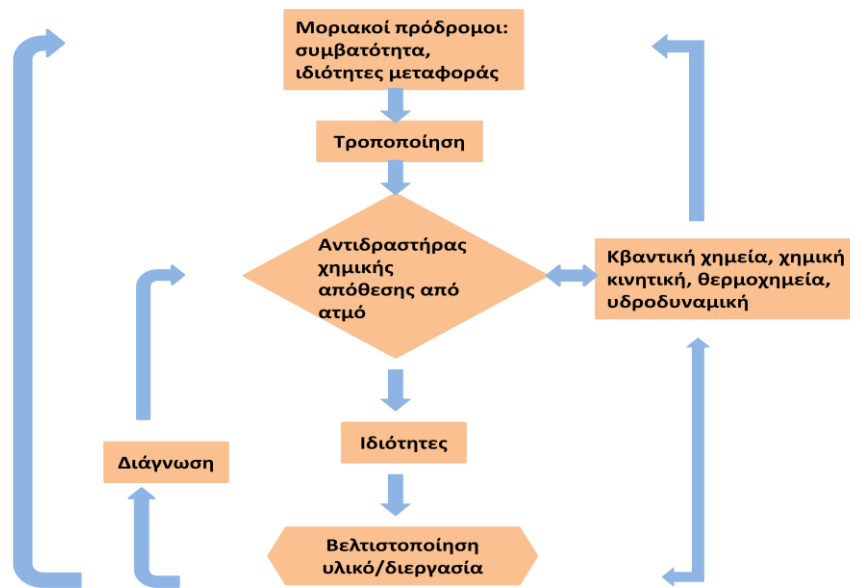
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Χημική απόθεση από ατμό

Οι διεργασίες χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ, Chemical Vapor Deposition - CVD) χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία επεξεργασίας υλικών. Παρόλο που η πλειονότητα των εφαρμογών ενδιαφέροντος αφορούν στη δημιουργία στερεών, λεπτών στρωμάτων επιστρώσεων σε επιφάνειες, η ΧΑΑ, χρησιμοποιείται επίσης για να παραχθούν υψηλής καθαρότητας χύδην υλικά και σκόνες, καθώς και να κατασκευαστούν σύνθετα υλικά. Σε σύγκριση με τις περισσότερες μεθόδους προετοιμασίας λεπτού υμενίου, η ΧΑΑ παρουσιάζει ελκυστικά, μερικές φορές μοναδικά, πλεονεκτήματα. Τα κυριότερα είναι η ομοιόμορφη κάλυψη των πολύπλοκων σε γεωμετρικό σχήμα επιφανειών και η υψηλή απόδοση (high throughput). Επιπρόσθετα πλεονεκτήματα είναι η ευελιξία, η οικονομική λειτουργία και η περιβαλλοντική συμβατότητα. Ένα μεγάλο φάσμα υλικών που περιέχει μετασταθείς φάσεις και παρουσιάζει ιδιαίτερες μικροδομές μπορεί να αποτεθεί υπό επιλεγμένες συνθήκες, σε έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ.

Λεπτά υμένια μετάλλων, ημιαγωγών, μονωτών, και γενικά, επιστρώσεων (coatings) αποτίθενται σε στερεά υποστρώματα (wafers). Το υμένιο αποτελείται από χημικά στοιχεία τα οποία μεταφέρονται από την αέρια φάση στη στερεή μέσω ομογενών και ετερογενών χημικών αντιδράσεων και φυσικών διεργασιών.

Το σχήμα 1 παρουσιάζει την ακολουθία: πρόδρομος (precursor) - αντιδραστήρας χημικής απόθεσης από ατμό - ιδιότητες.



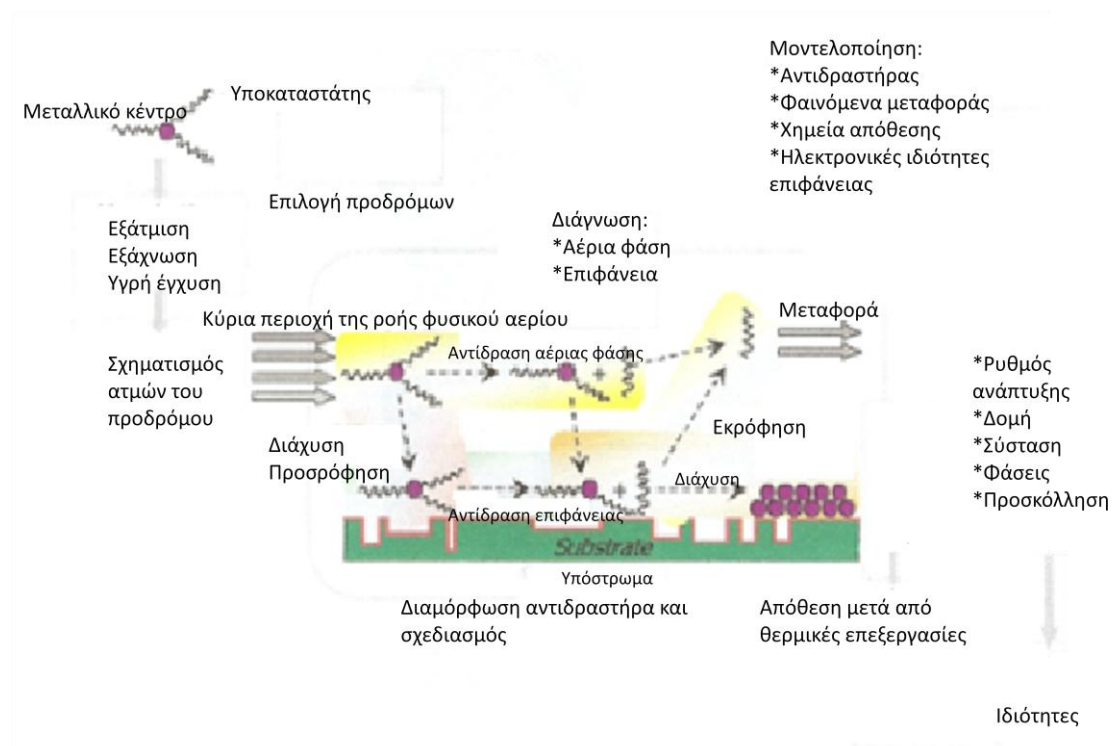
Σχήμα 1: Επεξεργασία - δομή - ιδιότητες σε διεργασίες XAA

Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος (surface reactions) όσο και στην αέρια φάση (gas phase reactions). Η ανάγκη για ενίσχυση της λειτουργικότητας και της ποικιλίας των προϊόντων οδηγεί σε μια συνεχή αναζήτηση νέων διεργασιών XAA καθώς και στην κατασκευή νέου εξοπλισμού ώστε να ικανοποιείται ταυτόχρονα η απαίτηση για μεγαλύτερη απόδοση. Η απόδοση αυτή επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση των φαινομένων μεταφοράς και της χημικής κινητικής σε έναν αντιδραστήρα XAA, η λειτουργία του οποίου προσδιορίζεται από τις τιμές των ρυθμιζόμενων παραμέτρων λειτουργίας, και τη γεωμετρία του [Vossen et al. (1991)].

Στο σχήμα 2, παρουσιάζονται τα διαφορετικά στάδια μιας τυπικής διεργασίας XAA.

Ο συνολικός σχεδιασμός της χημικής απόθεσης από ατμό αφορά στην επιλογή των προδρόμων, στο διαφορετικό τρόπο σχηματισμού των ατμών τους, καθώς και στην εισαγωγή τους στο θάλαμο απόθεσης, στη διαμόρφωση και στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Σημαντικός είναι ο ρόλος της αλληλεπίδρασης φαινομένων μεταφοράς και χημικών αντιδράσεων στην απόδοση της διεργασίας, και ιδιαίτερα στο

ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου. Η αλληλεπίδραση αυτή καθώς και το υλικό του υποστρώματος επηρεάζουν και τα χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου υλικού, δηλαδή, τη μικροδομή, τη στοιχειακή σύνθεση και τις παρούσες φάσεις στο υμένιο.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας ΧΑΑ

Η βελτιστοποίηση των επιλογών στις προαναφερθείσες παραμέτρους σχεδιασμού είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί μία οικονομική, συμφέρουσα και επεκτάσιμη διεργασία ΧΑΑ, καθώς και ενός υμενίου που ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένες προδιαγραφές. Οι διεργασίες που ακολουθούν την απόθεση, όπως η θερμική ανόπτηση, μπορεί να είναι χρήσιμες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του υμενίου. Σημαντικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, είναι η μοντελοποίηση και η υπολογιστική ανάλυση στην οποία λαμβάνονται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα, τα φαινόμενα μεταφοράς και η χημική κινητική. Μέσω του σχεδιασμού της διεργασίας μπορούν να μελετηθούν, με σκοπό να

αποφευχθούν, ανεπιθύμητα σενάρια, όπως απόθεση εκτός υποστρώματος (πχ. στα τοιχώματα των αντιδραστήρων), να ελεγχθούν διάφορες κινητικές χημικών αντιδράσεων προκειμένου να προσδιορισθούν, με σύγκριση υπολογισμών και πειραματικών μετρήσεων, οι επικρατέστερες.

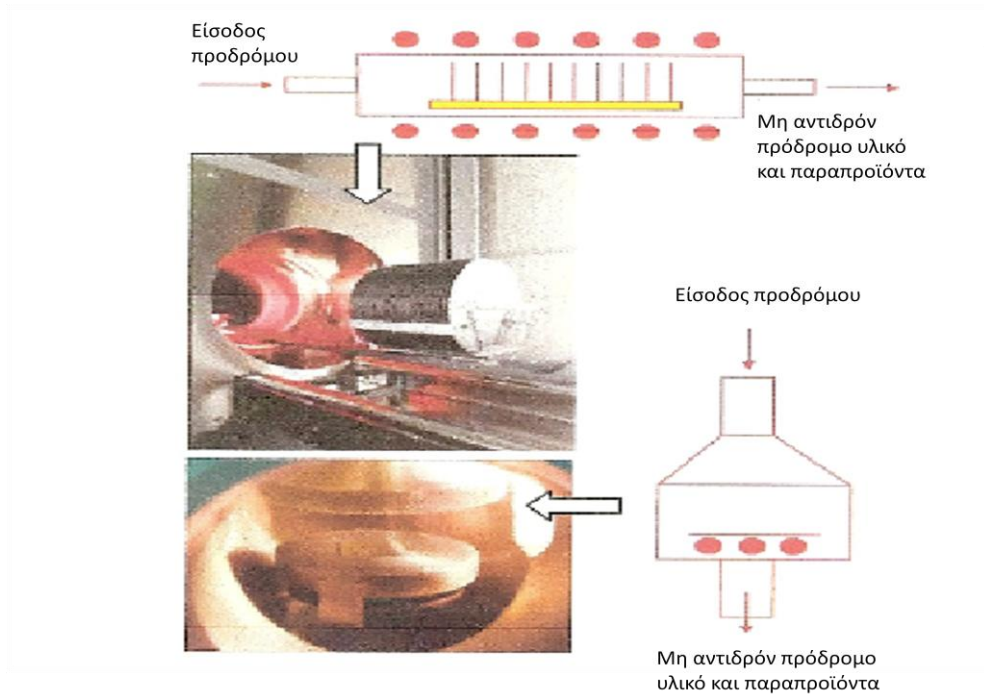
Οι βασικές «μακροσκοπικές» παράμετροι που υπεισέρχονται στο σχεδιασμό της διεργασίας είναι οι εξής: επιλογή του προδρόμου, θερμοκρασία, πίεση, χρόνος απόθεσης, και υλικό της επιφάνειας.

Στις μέρες μας, οι χημικές αποθέσεις από ατμό, εφαρμόζονται σε ποικίλα πεδία εφαρμογής και διέπονται από διαφορετικές προδιαγραφές, από την άποψη της ομοιομορφίας των υμενίων, του ρυθμού ανάπτυξης και της απόδοσης και για την επιλογή των προδρόμων. Αυτή η ποικιλία, σε κάθε περίπτωση, έχει αντίκτυπο στον εξοπλισμό του αντιδραστήρα ΧΑΑ. Για παράδειγμα, επιπρόσθετα ή εναλλακτικά με τη θέρμανση, η προσφερόμενη ενέργεια για την αποσύνθεση του προδρόμου, μπορεί να είναι διαφόρων μορφών, όπως, φωτοενεργοποίηση, λέιζερ ή πλάσμα. Παρόλα αυτά, η αρχή της ΧΑΑ παραμένει η ίδια και οι βασικές επιμέρους διεργασίες είναι κοινές: διανομή αερίων, επιβολή και έλεγχος θερμοκρασίας και απομάκρυνση παρα-προϊόντων.

1.2 Είδη αντιδραστήρων απόθεσης από ατμό

Με βάση τις συνθήκες θερμοκρασίας του αντιδραστήρα διακρίνονται δύο κατηγορίες: (i) θερμού τοιχώματος και (ii) ψυχρού τοιχώματος (βλ. σχήμα 3). Στους αντιδραστήρες θερμού τοιχώματος, ο θάλαμος, περιλαμβάνεται συνήθως σε ένα φούρνο - σωλήνα. Αυτοί οι αντιδραστήρες μπορεί να είναι ή οριζόντιοι, ή κάθετοι και είναι απλοί και παραγωγικοί. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη διαδικασία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και στην παραγωγή σκληρών επιστρωμάτων. Στο ίδιο σχήμα, παρουσιάζεται μια σειρά υποστρωμάτων τοποθετημένων κοντά το ένα στο άλλο (συνήθως καλυμμένα με πυρίτιο),

στοιβαγμένα σε ένα διάτρητο στήριγμα (συνήθως από χαλαζία), στην είσοδο ενός αντιδραστήρα θερμού τοιχώματος. Οι αντιδραστήρες θερμού τοιχώματος λειτουργούν σε ομοιόμορφες θερμοκρασίες υποστρώματος και αυτό εξασφαλίζει ένα κατά προσέγγιση ομοιόμορφο πάχος επίστρωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση στη διεργασία, επιτρέποντας, για παράδειγμα, επεξεργασία των παρτίδων για παραπάνω από εκατό υποστρώματα. Ανάμεσα στα μειονεκτήματα των αντιδραστήρων θερμού τοιχώματος, είναι ότι εκτός από το θερμαινόμενο υπόστρωμα γίνεται απόθεση και στα τοιχώματα, κάτι που είναι βέβαια ανεπιθύμητο. Στους αντιδραστήρες ψυχρού τοιχώματος, μόνο το υπόστρωμα θερμαίνεται, και οι τοίχοι είναι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε χαμηλή θερμοκρασία. Το σχήμα 3, παρουσιάζει ένα ορθογώνιο υπόστρωμα, τοποθετημένο σε έναν οριζόντιο υποδοχέα δείγματος, που θερμαίνεται από μια αντίσταση, τοποθετημένη κάτω από το υπόστρωμα. Σε αυτά τα συστήματα, η θέρμανση παρέχεται με εναλλακτικό τρόπο, από μια λάμπα υπέρυθρης ακτινοβολίας ή από επαγωγική σύζευξη ή στον υποδοχέα ή απευθείας στο υπόστρωμα. Οι αντιδραστήρες ψυχρού τοιχώματος, παρέχουν βελτιωμένο έλεγχο της χημικής απόθεσης από ατμό, αλλά επίσης μειωμένη απόδοση, σε σύγκριση με αυτούς με θερμό τοίχωμα.

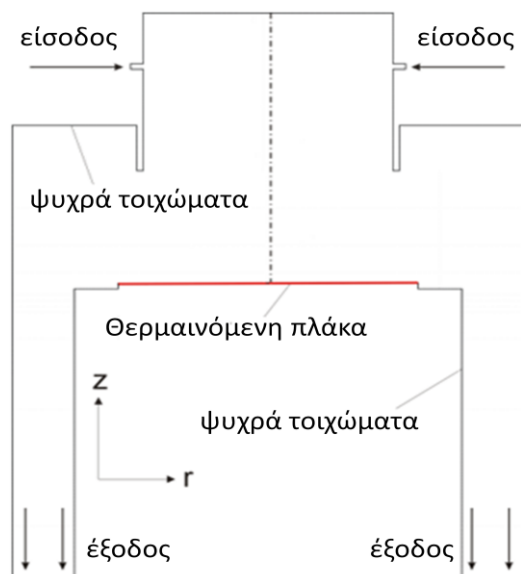


Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση ενός θερμού τοιχώματος (πάνω) και ενός ψυχρού τοιχώματος (κάτω, δεξιά) αντιδραστήρα, ΧΑΑ

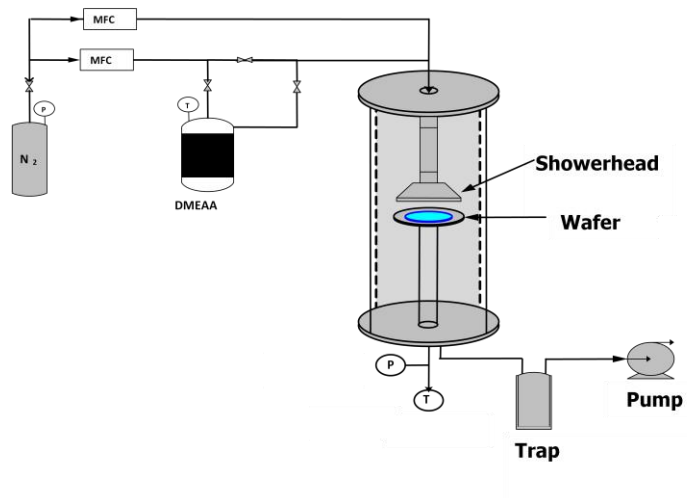
1.3 Αντιδραστήρας χημικής απόθεσης πυριτίου από ατμό

Σκαρίφημα του αντιδραστήρα που μελετάται σε αυτή την εργασία φαίνεται στο σχήμα 4. Είναι ένας κατακόρυφος αξονοσυμμετρικός αντιδραστήρας, ψυχρών τοιχωμάτων μονού υποστρώματος, για χημική απόθεση πυριτίου (Si) από ατμό. Το φέρον αέριο άζωτο (N_2), που μεταφέρει το πρόδρομο σιλάνιο (SiH_4), εισάγεται σε ένα μεγάλο κατακόρυφο σωλήνα, ο οποίος είναι τοποθετημένος κάθετα, πάνω από την οριζόντια επιφάνεια του υποστρώματος για την απόθεση του υμενίου, και απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα διαμέσου των δακτυλιοειδών εξόδων.

Η εισροής μάζας, στην είσοδο κυμαίνεται μεταξύ 1.233×10^{-5} kg/s – 6.17×10^{-5} kg/s. Η θερμοκρασία στην είσοδο για κάθε εισερχόμενο ρεύμα είναι 298K. Η θερμοκρασία στα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι 300K. Στο υπόστρωμα, η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 500K-1400K. Η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 1300Pa. Το κλάσμα μάζας του σιλανίου (SiH_4) στο αέριο μείγμα είναι $w_{sih4}=0.00115$. Για τις θερμοκρασίες $T=700K$ και $T=1400K$ έγιναν υπολογισμοί για μεγαλύτερο κλάσμα μάζας, $w_{sih4}=0.01$.



Σχήμα 4: Σκαρίφημα αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων μονού υποστρώματος για απόθεση Si



Σχήμα 5: Αντιδραστήρας ψυχρών τοιχωμάτων μονού υποστρώματος στο CIRIMAT-CNRS, ENSIACET, Toulouse (παρόμοιος με του σχήματος 4)

1.4 Χημικές αντιδράσεις απόθεσης

Στην περίπτωση που μελετάται, χρησιμοποιείται ένα συγκεκριμένο μοντέλο χημικών αντιδράσεων για την απόθεση του πυριτίου (Si) από το πρόδρομο υλικό που είναι το σιλάνιο (SiH_4), μέσω παραγωγής του σιλυλενίου (SiH_2) και του υδρογόνου (H_2).

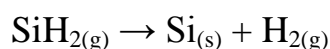
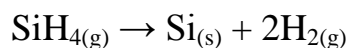
Το μοντέλο περιλαμβάνει τρεις αντιδράσεις για την απόθεση του πυριτίου (Si), που είναι ενσωματωμένες στη βάση μειγμάτων του πακέτου υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) Ansys/Fluent [Ansys. (2010), Ansys/Fluent. (2009)]:

- μία στην αέρια φάση του αντιδραστήρα:



που οδηγεί στο διαχωρισμό του $\text{SiH}_{4(g)}$ σε $\text{SiH}_{2(g)}$ και $\text{H}_{2(g)}$

- και δύο στην επιφάνεια του υποστρώματος:



που οδηγούν στην απόθεση $\text{Si}_{(s)}$.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση το φέρον αέριο είναι το άζωτο (N_2). Μελετάται επίσης η περίπτωση του υδρογόνου (H_2) ως φέροντος αερίου, που είναι ελαφρύτερο από το άζωτο.

Για τις ιδιότητες των μεμονωμένων χημικών ειδών χρησιμοποιείται η βάση δεδομένων του Fluent. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης SiH_4 στην είσοδο και με όλα τα είδη, εκτός του N_2 , να υπάρχουν σε ίχνη, το μείγμα θεωρείται αραιό.

Το παραπάνω χημικό σύστημα (και η σχετική κινητική της αντίδρασης) είναι μια απλοποιημένη μορφή από το προτεινόμενο από τον Kleijn (1991) σύστημα, και αναπαράγει με ικανοποιητική ακρίβεια τα αποτελέσματα που αφορούν στο ρυθμό ανάπτυξης κατά μήκος του υποστρώματος καθώς και στο διάγραμμα Arrhenius. Εδώ, υπολογίστηκε η

μέση τιμή του ρυθμού ανάπτυξης κατά μήκος του υποστρώματος, που λήφθησαν τοπικά, σε σημεία του υποστρώματος μέσω του Fluent. Εν προκειμένω, το Fluent δίνει ως αποτέλεσμα, στο σύνορο πάνω από το υπόστρωμα, τη ροή μάζας ($\text{Kg/m}^2\cdot\text{s}$) του προδρόμου υλικού. Αυτή η τιμή διαιρείται με την πυκνότητα του στερεού υμενίου, έτσι ώστε να βρεθεί η ταχύτητα (m/s) του προδρόμου υλικού και μετά μετατρέπεται στο ρυθμό ανάπτυξης (Angstrom/min). Έχοντας όλες τις τιμές για το ρυθμό ανάπτυξης υπολογίζεται η μέση τιμή του. Έγινε επιλογή του μέσου ρυθμού ανάπτυξης γιατί είναι πιο αντιπροσωπευτικός. Η μέση τιμή λαμβάνει υπόψη όλες τις τιμές κατά μήκος του υποστρώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

2.1 Μαθηματικό πρόβλημα

Οι εξισώσεις που περιγράφουν το φυσικό πρόβλημα σε έναν αντιδραστήρα ΧΑΑ είναι [Xenidou et al. (2010), Bird & Stewart. (1960)]:
(i) η εξίσωση διατήρησης μάζας, (ii) η εξίσωση διατήρησης ορμής, (iii) η εξίσωση διατήρησης ενέργειας και (iv) η εξίσωση διατήρησης των χημικών συστατικών. Η κατάσταση θεωρείται μόνιμη (steady state).

Η εξίσωση διατήρησης μάζας:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

όπου ρ η πυκνότητα του αερίου μείγματος και \mathbf{u} η ταχύτητα.

Η εξίσωση διατήρησης ορμής:

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

όπου P η πίεση, μ το δυναμικό ιξώδες, και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας. Τα ρευστά θεωρούνται νευτωνικά.

Η εξίσωση διατήρησης ενέργειας:

$$c_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^{N_g} \mathbf{j}_i \cdot \frac{\nabla H_i}{M_i} - \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{k=1}^{N_r} H_i r_k^g \quad (3)$$

όπου c_p η ειδική θερμότητα του αερίου μείγματος, T η θερμοκρασία, λ η θερμική αγωγιμότητα, \mathbf{j}_i η ροή μάζας των ειδών λόγω διάχυσης, H_i η ενθαλπία σχηματισμού των ειδών i , M_i το μοριακό βάρος των ειδών, γ_{ik} ο

στοιχειομετρικός συντελεστής των ειδών i σε μια αντίδραση k , N ο αριθμός των ειδών στην αέρια φάση, N_r ο αριθμός των ογκομετρικών αντιδράσεων και r_k^g ο γραμμομοριακός ρυθμός των ογκομετρικών αντιδράσεων k . Ο όρος στο αριστερό μέλος της εξίσωσης (3) αναφέρεται στη συναγωγή θερμότητας και ο πρώτος όρος στο δεξιό μέλος αναφέρεται στην αγωγή θερμότητας.

Η εξίσωση διατήρησης χημικών συστατικών:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \sum_{k=1}^{N_r} r_k^g, \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (4)$$

όπου y_i το κλάσμα μάζας των ειδών i .

Το σύστημα των εξισώσεων κλείνει με το νόμο των ιδανικών αερίων για την πυκνότητα και συμπληρώνεται με τις κατάλληλες συνοριακές συνθήκες. Το παραπάνω σύνολο εξισώσεων λύνεται αριθμητικά μέσω του Fluent [Ansys. (2010), Ansys/Fluent. (2009)] που υλοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων.

2.2 Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων

Το υπολογιστικό πεδίο είναι ένας αξονοσυμμετρικός κατακόρυφος αντιδραστήρας ΧΑΑ (βλ. σχήμα 4), διακριτοποιημένος σε 15.066 κελιά μέσω της γεννήτριας πλέγματος του προγράμματος Gambit [Gambit. (2006)]. Προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων με 120.528 αγνώστους. Για την επιβεβαίωση της ανεξαρτησίας της λύσης από το πλέγμα ανάλυσης, έγιναν πρόσθετοι υπολογισμοί σε πλέγματα έως 35.000 κελιών - 280.000 αγνώστων.

Οι εξισώσεις (1) – (4) διακριτοποιούνται και επιλύονται σε κυλινδρικές συντεταγμένες. Για την επίλυση τους χρησιμοποιήθηκε ο Fluent, μαζί με το «συζευγμένο αλγόριθμο» [Fluent Documentation. (2009)]. Ο «συζευγμένος αλγόριθμος» επιλύει ταυτόχρονα την εξίσωση συνεχείας και την εξίσωση διατήρησης ορμής. Η πλήρης σύζευξη επιτυγχάνεται μέσω της διακριτοποίησης του όρου της βαθμίδας της πίεσης στην εξίσωση διατήρησης ορμής καθώς και της διακριτοποίησης της ροής μάζας [Fluent Documentation. (2009)].

2.3 Χαρακτηριστικοί αδιάστατοι αριθμοί

Κατά την ανάλυση ενός προβλήματος φαινομένων μεταφοράς, όπου συνυπάρχουν και ανταγωνίζονται διάφοροι μηχανισμοί μεταφοράς χρησιμοποιείται η αδιαστατοποίηση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα. Οι αδιάστατοι αριθμοί εκφράζουν τη σχετική επιρροή των διαφόρων μηχανισμών (πχ. συναγωγή/αγωγή θερμότητας), αλλά και διευκολύνουν την παραμετρική ανάλυση του, δηλαδή ομαδοποιούν τις διάφορες παραμέτρους που υπεισέρχονται στο πρόβλημα.

Οι αδιάστατοι αριθμοί συχνά εμφανίζονται ως συντελεστές στις αδιάστατες μορφές των εξισώσεων (1) – (4). Επειδή το Fluent λύνει τις εξισώσεις σε μη αδιάστατη μορφή, αυτοί οι αριθμοί υπολογίζονται εκ των υστέρων, δηλαδή μετά τη λύση των εξισώσεων.

Οι αδιάστατοι αριθμοί που χρησιμοποιούνται στην παρούσα ανάλυση είναι ο αριθμός Reynolds (Re) και ο επιφανειακός αριθμός Nusselt (Nu). Αυτοί οι αριθμοί ορίζονται ως:

$$Re = \frac{\rho_{ref}VL}{\mu_{ref}} \quad (5)$$

$$Nu = \frac{1}{\pi \hat{r}_{wafer}^2} \sum_{i=0}^{N_r, wafer} \pi (\hat{r}_{i+\frac{1}{2}}^2 - \hat{r}_{i-\frac{1}{2}}^2) \hat{\lambda}_i \left(\frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{z}}\right)_i \quad (6)$$

όπου ρ_{ref} η πυκνότητα του N_2 , μ_{ref} το δυναμικό ιξώδες του N_2 , αντίστοιχα, στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = (T_{wafer} + T_{inlet})/2$, L ένα χαρακτηριστικό μήκος, επιλεγμένο ως η ακτίνα του κάθετου σωλήνα εισροής και V η χαρακτηριστική ταχύτητα, επιλεγμένη ως η μέση αξονική ταχύτητα του αερίου σε αυτό το σωλήνα. [van Santen et al. (2001)], r η αδιαστατοποιημένη ακτινική συντεταγμένη, z η αδιαστατοποιημένη αξονική συντεταγμένη, λ η θερμική αγωγιμότητα και N_r ο αριθμός των κελιών στη διεύθυνση r .

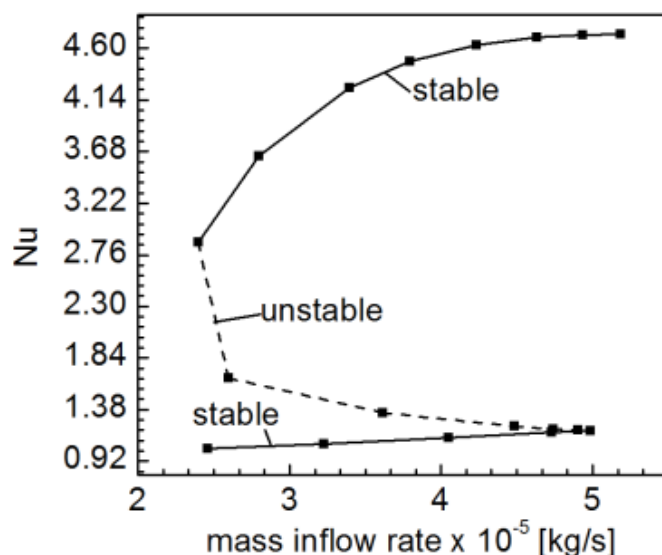
Οι δυο τελευταίες ποσότητες υπολογίζονται μέσω του Fluent στην επιφάνεια της πλάκας.

Λόγω του ανταγωνισμού της ελεύθερης και της εξαναγκασμένης συναγωγής προκύπτει η πολλαπλότητα των λύσεων για ένα εύρος τιμών παραμέτρων [Cheimarios et al. (2012)]. Συγκεκριμένα, οι μη γραμμικοί όροι:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \quad C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T)$$

της εξίσωσης διατήρησης ορμής και της εξίσωσης διατήρησης ενέργειας, αντίστοιχα, είναι οι υπεύθυνοι για την πολλαπλότητα λύσεων. Η πολλαπλότητα λύσεων επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα σε έναν

αντιδραστήρα ΧΑΑ, δηλαδή την ανάπτυξη του υμενίου και την ομοιομορφία του. Στο σχήμα 6 [Cheimarios et al. (2011), van Santen et al. (2001)], αποτυπώνεται ο χώρος των λύσεων των εξισώσεων για ένα εύρος τιμών μιας παραμέτρου που εν προκειμένω είναι η παροχή μάζας.



Σχήμα 6: Αποτύπωση του αριθμού Nu, στο κέντρο του υποστρώματος σε σχέση με την παροχή μάζας

Στο σχήμα 6 φαίνεται η μεταβολή του αριθμού Nu, στο κέντρο του υποστρώματος, συναρτήσει της παροχής μάζας στην είσοδο. Διακρίνονται δυο κλάδοι, που είναι ευσταθείς, ο επάνω και ο κάτω, ενώ αυτός που παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή είναι ασταθής. Αποτελέσματα από το πρόγραμμα Fluent, μπορούν να ληφθούν μόνο για τους δύο ευσταθείς κλάδους. Ο ενδιάμεσος κλάδος έχει υπολογιστεί με σύζευξη του Fluent με τη μέθοδο αναδρομικής προβολής [Cheimarios et al. (2011), Cheimarios et al. (2012)].

Για τον πάνω ευσταθή κλάδο ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η εξαναγκασμένη συναγωγή, δηλαδή η μεταφορά «οδηγείται» από την ταχύτητα εισόδου του αερίου μείγματος στον αντιδραστήρα. Για τον κάτω ευσταθή κλάδο ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ελεύθερη συναγωγή, δηλαδή η μεταφορά «οδηγείται» από τη διαφορά θερμοκρασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

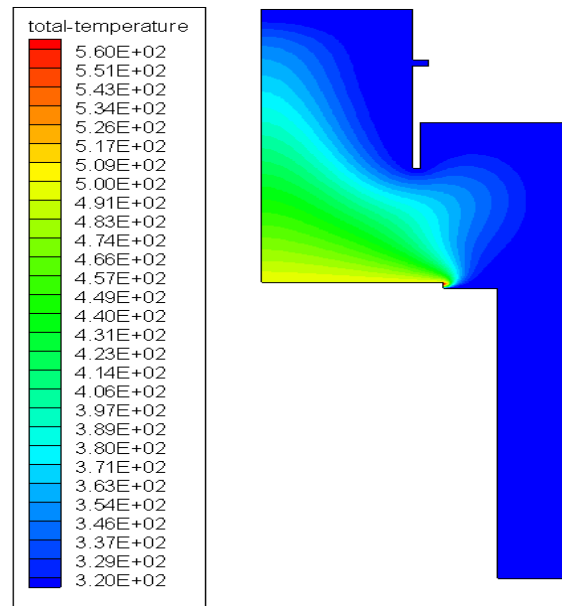
3.1 Παραμετρική ανάλυση: Μεταβολή της θερμοκρασίας υποστρώματος, T_{wafer}

3.1.1 Επίδραση στην κατανομή θερμοκρασίας

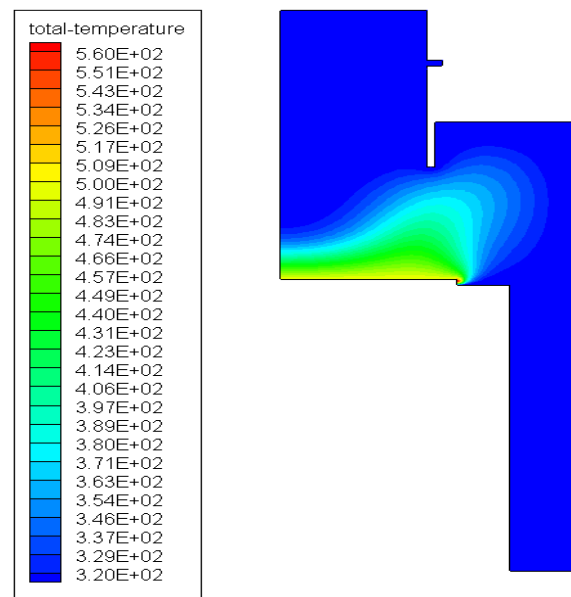
Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται, αφορούν αποθέσεις με φέρον αέριο το άζωτο, σε διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος, πιο συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες: $T_{\text{wafer}}=500\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=800\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=1000\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=1200\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=1400\text{K}$. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται η κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα για τις θερμοκρασίες $T_{\text{wafer}}=500\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$, $T_{\text{wafer}}=1400\text{K}$.

Για τη θερμοκρασία των 500K υπάρχει ένας ευσταθής κλάδος, δηλαδή δεν παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων. Παρατηρείται ότι στις υψηλότερες ταχύτητες εισόδου, οι υψηλότερες θερμοκρασίες περιορίζονται κοντά στο θερμαινόμενο υπόστρωμα. Από τα σχήματα 7 και 8, προκύπτει ότι π.χ. πάνω από το κέντρο του υποστρώματος, στο μέσο της απόστασης μεταξύ υποστρώματος και άνω τοιχώματος αντιδραστήρα, η θερμοκρασία παρουσιάζει διαφορά έως και 100K στις δύο περιπτώσεις ταχύτητας εισόδου που παρουσιάζονται.

- $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$



Σχήμα 7: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 1,5 m/s

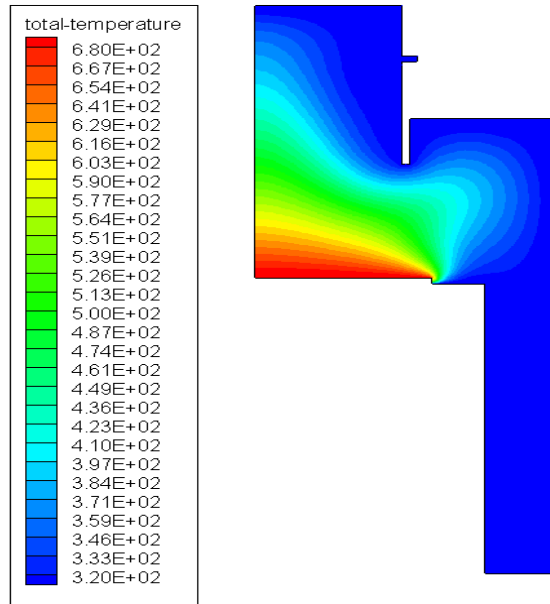


Σχήμα 8: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

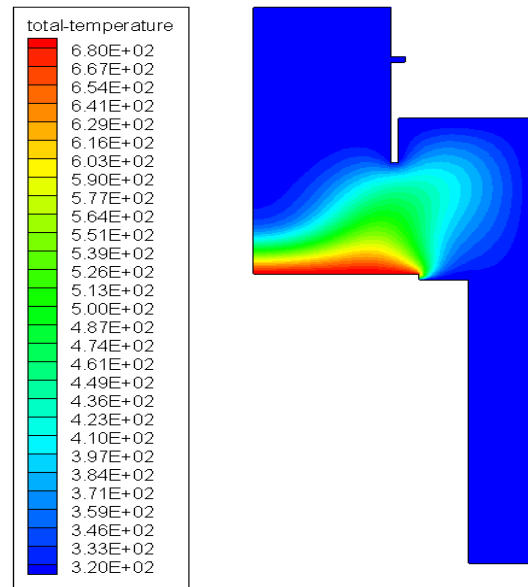
Η κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα και η επίδραση της στο τελικό αποτέλεσμα, την απόθεση, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υποστρώματος, που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Στις περιπτώσεις που ακολουθούν εμφανίζεται και πολλαπλότητα λύσεων που περιπλέκει την υπολογιστική ανάλυση.

Για θερμοκρασία υποστρώματος 700K υπάρχει ένα εύρος τιμών της μαζικής παροχής (3Kg/s – 4,9Kg/s) του αερίου μείγματος αντιδρώντων, για το οποίο συνυπάρχουν δύο ευσταθείς λύσεις. Στα σχήματα 9 και 10 παρουσιάζεται η κατανομή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, για την ίδια ταχύτητα εισόδου 3,5 m/s που αντιστοιχεί στις δύο διαφορετικές λύσεις. Πρόκειται για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα, παρ' ότι οι παράμετροι λειτουργίας του έχουν ακριβώς τις ίδιες τιμές: στη λύση όπου επικρατεί η ελεύθερη συναγωγή (βλ. σχήμα 9), στον αντιδραστήρα επικρατούν γενικά υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη και κοντά στον σωλήνα εισόδου του αερίου, η θερμοκρασία είναι της τάξης των 500K, δηλαδή σημαντικά υψηλότερη από τη θερμοκρασία εισόδου των 300K. Αντιθέτως, στη λύση όπου επικρατεί η εξαναγκασμένη συναγωγή (βλ. σχήμα 10) οι υψηλές θερμοκρασίες περιορίζονται κοντά στο υπόστρωμα. Στο μεγαλύτερο μέρος του αντιδραστήρα που βρίσκεται πάνω από το υπόστρωμα, η θερμοκρασία του είναι περίπου ίση με τη θερμοκρασία εισόδου του.

- $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$



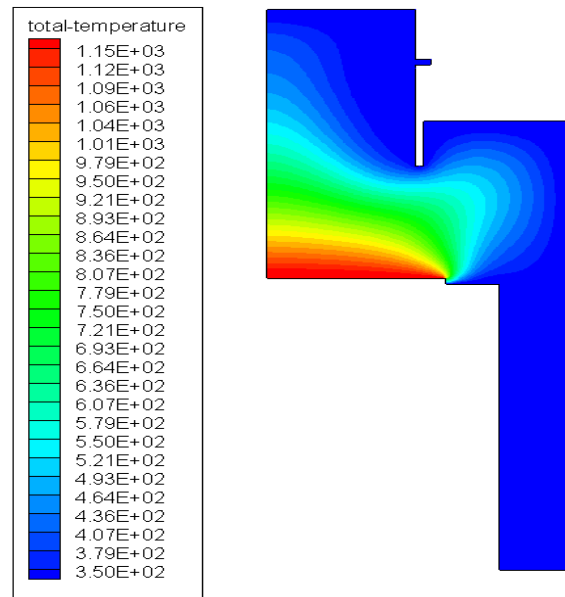
Σχήμα 9: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$, για ελεύθερη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s



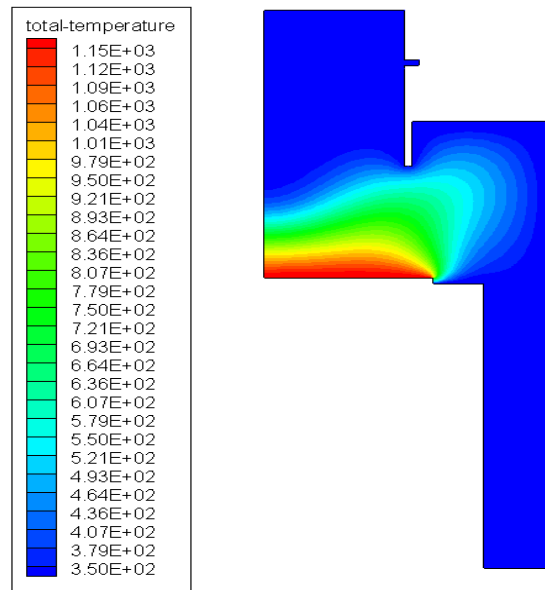
Σχήμα 10: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$, για εξαναγκασμένη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

Οι υπολογισμοί γίνονται και για $T_{\text{wafer}}=1400\text{K}$, και διαπιστώνεται παρόμοια κατάσταση όπως σε $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$. Δηλαδή όπου επικρατεί η ελεύθερη συναγωγή εμφανίζονται υψηλότερες θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα, ενώ για την εξαναγκασμένη συναγωγή, οι υψηλές θερμοκρασίες περιορίζονται κοντά στο υποστρώμα (βλ. σχήματα 11 και 12). Σχετικά με την επίδραση της μεταβολής της T_{wafer} στην κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, ενδεικτικά αναφέρεται ότι, όταν υπερισχύει η ελεύθερη συναγωγή, ο διπλασιασμός της θερμοκρασίας υποστρώματος, οδηγεί - πάνω από το κέντρο του υποστρώματος, στο μέσο της απόστασης μεταξύ υποστρώματος και άνω τοιχώματος αντιδραστήρα - σε αύξηση της θερμοκρασίας μόλις κατά 100K . Για θερμοκρασία υποστρώματος 700K δηλαδή, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ανέρχεται στους 500K , ενώ για θερμοκρασία υποστρώματος 1400K , αυξάνεται μόνο μέχρι τους 600K .

- $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$



Σχήμα 11: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$, για ελεύθερη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s



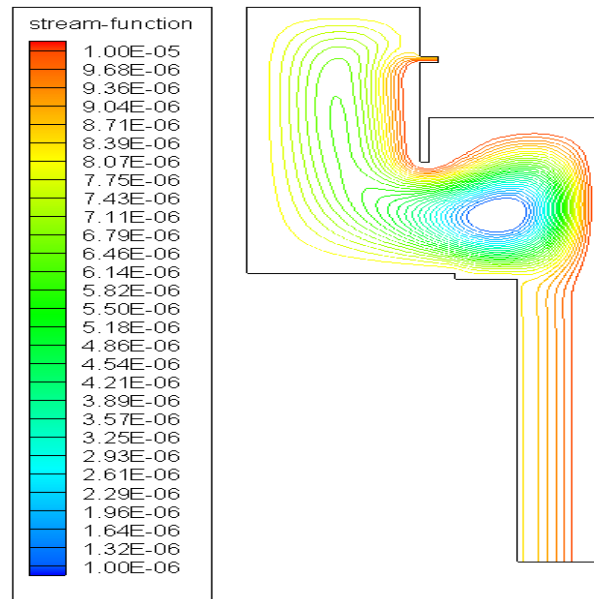
Σχήμα 12: Κατανομή θερμοκρασίας, για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$, για εξαναγκασμένη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

3.1.2 Επίδραση στο πεδίο ροής

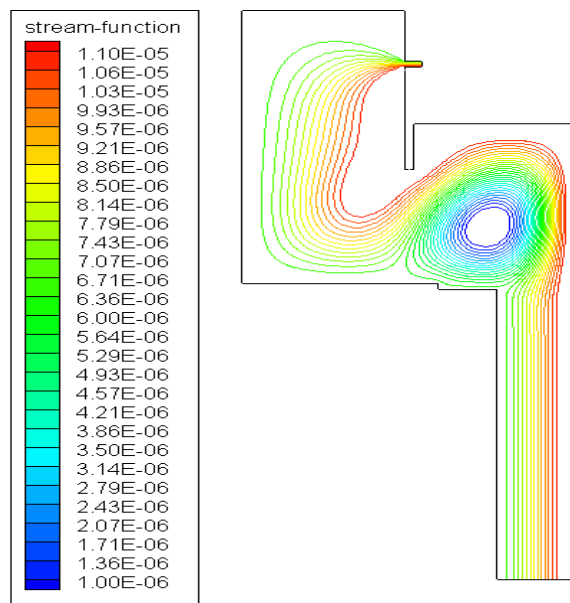
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται το πεδίο ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μέσω των ροϊκών γραμμών.

Για τη θερμοκρασία των 500K δεν παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων, και υπάρχει ένας ευσταθής κλάδος. Η επίδραση της αύξησης της ταχύτητας εισόδου στο πεδίο ροής φαίνεται στα σχήματα 13 και 14 και είναι η αναμενόμενη.

- $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$



Σχήμα 13: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 1,5 m/s

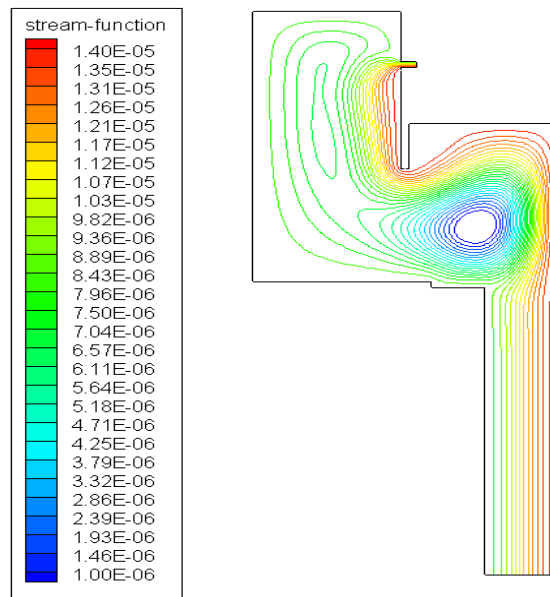


Σχήμα 14: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

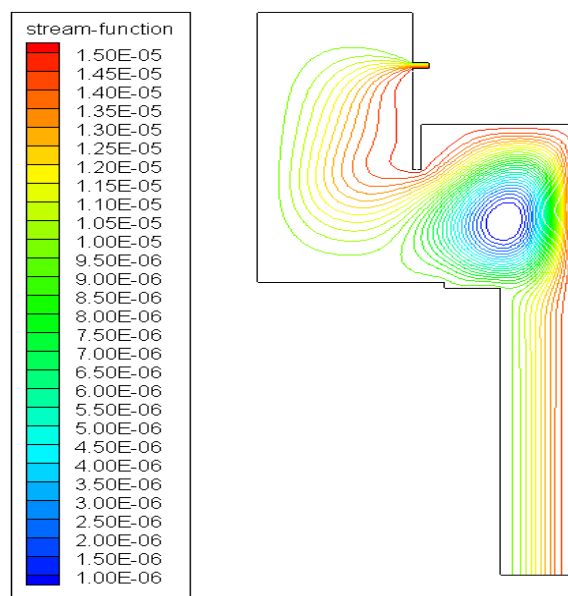
Παρακάτω, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα πεδία ροής για δύο θερμοκρασίες, σε περιοχή πολλαπλών λύσεων.

Για θερμοκρασία υποστρώματος 700K υπάρχει ένα εύρος τιμών της μαζικής παροχής (3Kg/s – 4,9Kg/s) του αερίου μείγματος αντιδρώντων, για το οποίο συνυπάρχουν δύο ευσταθείς λύσεις. Στα σχήματα 15 και 16 παρουσιάζεται η κατανομή πεδίου ροής στον αντιδραστήρα, για την ίδια ταχύτητα εισόδου 3,5 m/s που αντιστοιχεί στις δύο διαφορετικές λύσεις. Στη λύση όπου επικρατεί η ελεύθερη συναγωγή (βλ. σχήμα 15), διαπιστώνεται η ύπαρξη περιοχής ανακυκλοφορίας κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα, ενώ δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο στην περίπτωση όπου επικρατεί η εξαναγκασμένη συναγωγή (βλ. σχήμα 16).

- $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$



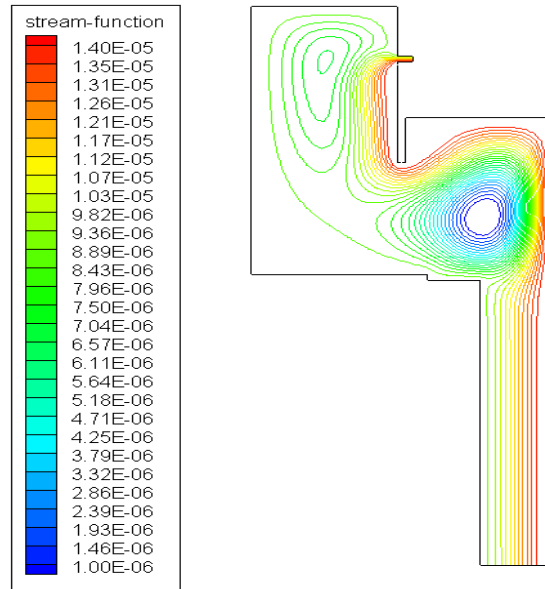
Σχήμα 15: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$, για ελεύθερη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s



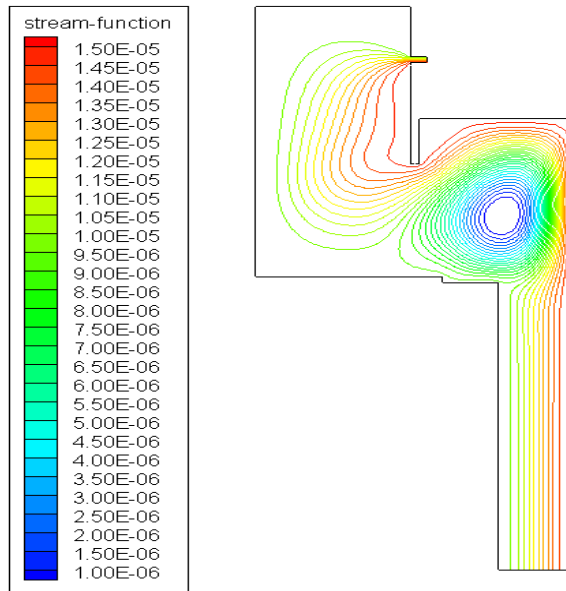
Σχήμα 16: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$, για εξαναγκασμένη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

Για $T_{\text{wafer}}=1400\text{K}$, όπως φαίνεται και στα σχήματα 17 και 18, προκύπτουν διαπιστώσεις παρόμοιες με αυτές για $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$.

- $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$



Σχήμα 17: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$, για ελεύθερη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s



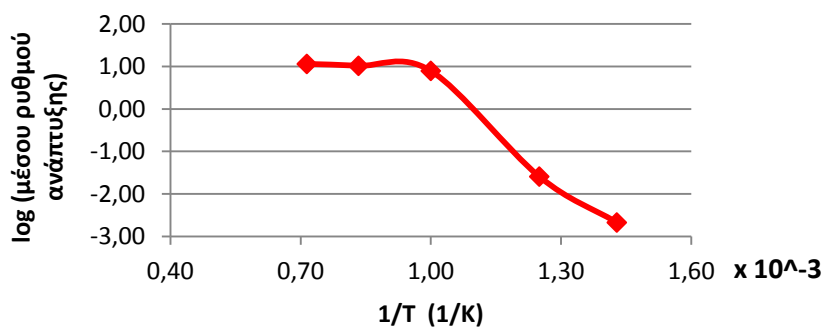
Σχήμα 18: Πεδίο ροής, για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$, για εξαναγκασμένη συναγωγή, για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 3,5 m/s

3.1.3 Ρυθμοί ανάπτυξης (growth rates)

Για όλες τις θερμοκρασίες υποστρώματος όπου έγιναν υπολογισμοί, παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα που αφορούν στο μέσο ρυθμό ανάπτυξης σε συνάρτηση με την παροχή μάζας στην είσοδο του αντιδραστήρα.

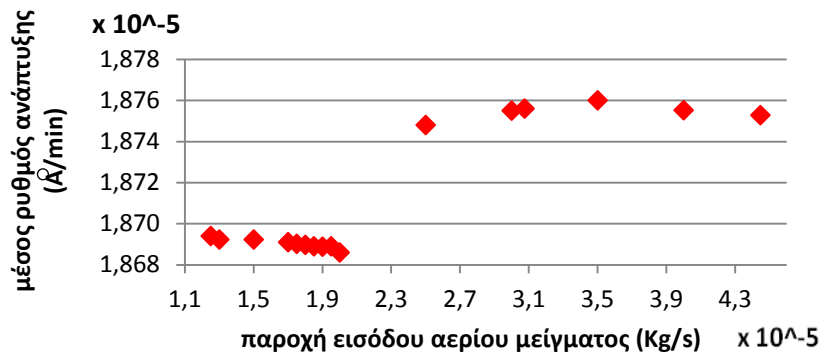
Από τα σχήματα 20-25 παρατηρείται ότι, για 700K, το εύρος τιμών της μαζικής παροχής που διαπιστώνεται πολλαπλότητα λύσεων, είναι 3Kg/s – 4,9Kg/s (βλ. σχήμα 21), ενώ για 1400K, το εύρος τιμών της μαζικής παροχής είναι 3,8Kg/s – 5,3Kg/s (βλ. σχήμα 25). Αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος οδηγεί, σε μετατόπιση προς τα δεξιά, του εύρους τιμών της μαζικής παροχής. Επιπλέον, φαίνεται ότι, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία υποστρώματος, το εύρος τιμών της μαζικής παροχής που εμφανίζεται πολλαπλότητα λύσεων, υφίσταται μικρή μείωση. Σημαντική παρατήρηση είναι ότι, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία υποστρώματος τόσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης. Πιο συγκεκριμένα, από τα σχήματα 20-22 φαίνεται ότι η αύξηση κάθε φορά της θερμοκρασίας υποστρώματος, οδηγεί σε αύξηση κατά δύο ή μίας τάξης μεγέθους, του ρυθμού ανάπτυξης, ενώ από τα σχήματα 23-25 η αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος δεν οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης, καθώς παρατηρείται ίδια τάξη μεγέθους στο ρυθμό. Αυτά τα συμπεράσματα επιβεβαιώνονται από το διάγραμμα του Arrhenius (βλ. σχήμα 19), όπου απεικονίζεται ο λογάριθμος του μέσου ρυθμού ανάπτυξης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, για ταχύτητα εισόδου του αερίου μείγματος ίση με $u=4,44$ m/s. Παρατηρείται ότι για θερμοκρασίες χαμηλές (700K, 800K) υπάρχει αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου που οφείλεται στο ότι στην περιοχή αυτή ο ρυθμός ανάπτυξης ελέγχεται από την αντίδραση, επομένως από τη θερμοκρασία.

Αντίθετα, για υψηλότερες θερμοκρασίες (1000K, 1200K, 1400K) ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου ελέγχεται από τη διάχυση των αντιδρώντων προς το υπόστρωμα και η θερμοκρασία δεν επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης.



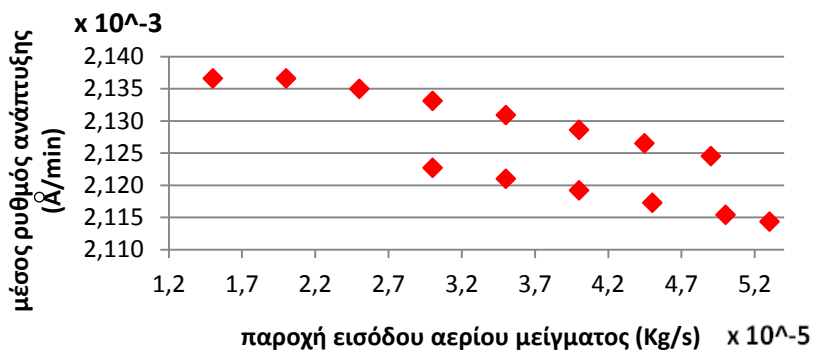
Σχήμα 19: Διάγραμμα $1/T - \log(\text{μέσου ρυθμού ανάπτυξης})$ για ταχύτητα εισόδου αερίου μείγματος 4,44 m/s

- $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$



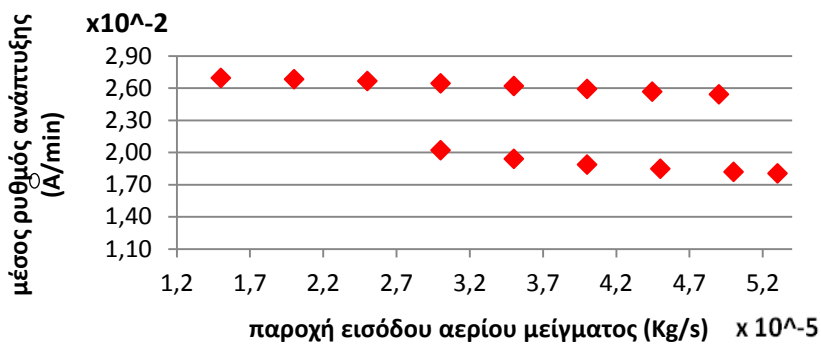
Σχήμα 20: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 500\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{SiH}_4} = 0,00115$

- $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$



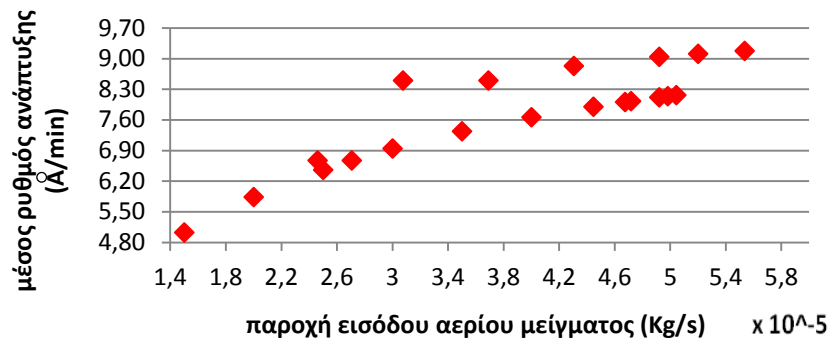
Σχήμα 21: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{SiH}_4} = 0,00115$

- $T_{\text{wafer}} = 800\text{K}$



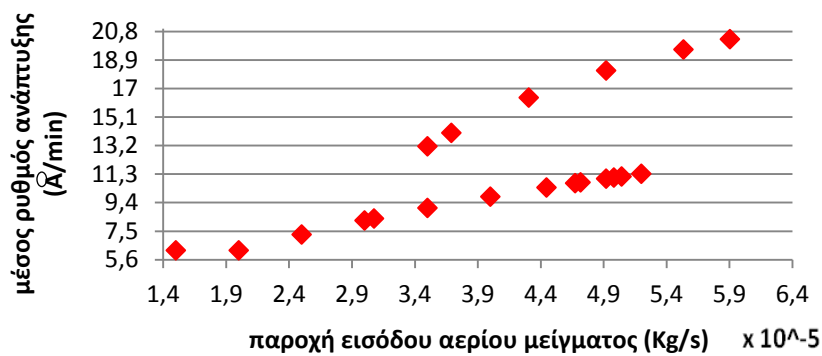
Σχήμα 22: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 800\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{SiH}_4} = 0,00115$

- $T_{\text{wafer}} = 1000\text{K}$



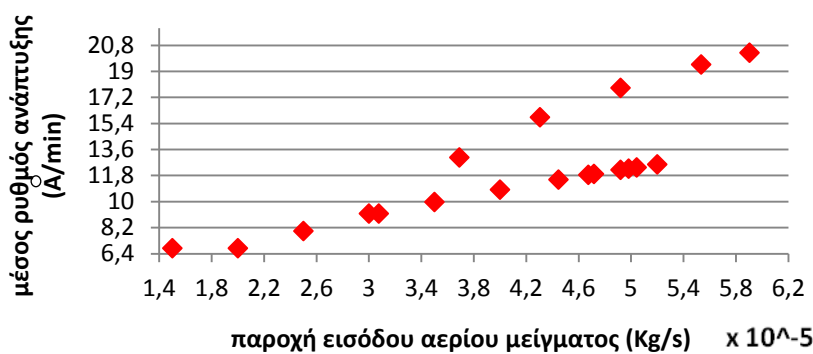
Σχήμα 23: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 1000\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{siH}_4} = 0,00115$

- $T_{\text{wafer}} = 1200\text{K}$



Σχήμα 24: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 1200\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{siH}_4} = 0,00115$

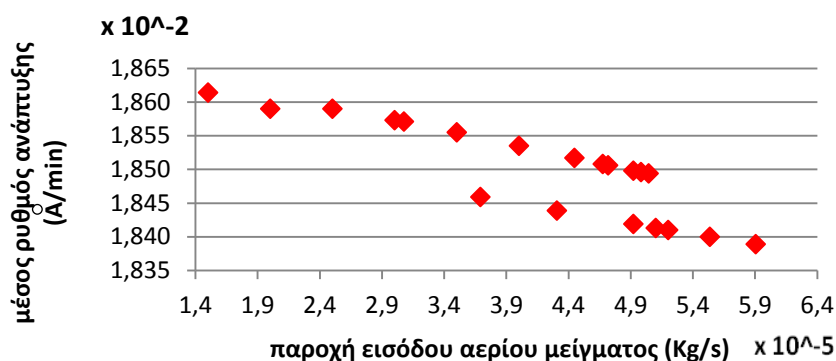
- $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$



Σχήμα 25: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{siH}_4} = 0,00115$

Παρακάτω παρουσιάζονται για N_2 , τα διαγράμματα που αφορούν το μέσο ρυθμό ανάπτυξης (average growth rate) σε συνάρτηση με τη ροή μάζας εισόδου (mass inlet flow) για τους 700K και 1400K, με κλάσμα μάζας του πρόδρομου υλικού $w_{\text{sih4}}=0,01$.

- $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$

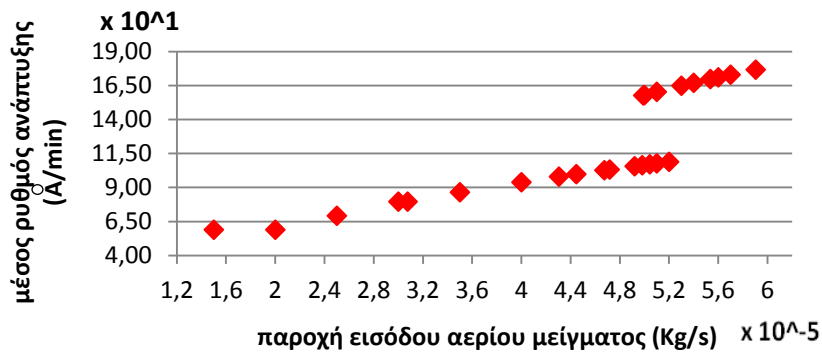


Σχήμα 26: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}} = 0,01$

Για θερμοκρασία υποστρώματος 700K υπάρχει ένα εύρος τιμών μαζικής παροχής (3,7Kg/s – 5,1Kg/s), για το οποίο συνυπάρχουν δύο ευσταθείς λύσεις.

Σε σύγκριση με το διάγραμμα 25 διαπιστώνεται ότι, όταν η τιμή του κλάσματος μάζας δεκαπλασιάζεται ($w_{\text{sih4}}=0,00115$ σε $w_{\text{sih4}}=0,01$), τότε ο ρυθμός ανάπτυξης του υποστρώματος δεκαπλασιάζεται, για $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$. Για τη θερμοκρασία υποστρώματος των 700K με κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}}=0,01$, το εύρος τιμών μαζικής παροχής, που παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων (3,7Kg/s – 5,1Kg/s) είναι μετατοπισμένο δεξιότερα, συγκριτικά με το εύρος τιμών μαζικής παροχής (3Kg/s – 4,9Kg/s) για την ίδια θερμοκρασία, με κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}}=0,00115$.

- $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$



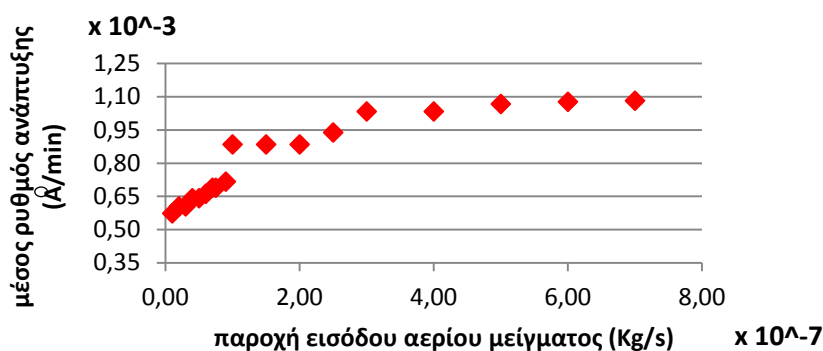
Σχήμα 27: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 1400\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}} = 0,01$

Με σύγκριση των διαγραμμάτων 26 και 27 παρατηρείται ότι, όταν το κλάσμα μάζας λαμβάνει τιμή σχεδόν δέκα φορές μεγαλύτερη ($w_{\text{sih4}}=0,00115$ σε $w_{\text{sih4}}=0,01$), για $T_{\text{wafer}}=1400\text{K}$ τότε και ο ρυθμός ανάπτυξης του υποστρώματος δεκαπλασιάζεται. Για τη θερμοκρασία υποστρώματος των 1400K με κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}}=0,01$, το εύρος τιμών της μαζικής παροχής, που παρατηρείται πολλαπλότητα ($5\text{Kg/s} - 5,3\text{Kg/s}$), είναι μετατοπισμένο αισθητά δεξιότερα. Επίσης το εύρος τιμών της μαζικής παροχής, που παρατηρείται πολλαπλότητα, είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}}=0,00115$.

Έγιναν υπολογισμοί και για φέρον αέριο H_2 για μία θερμοκρασία υποστρώματος, $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$, με διαφορετικά κλάσματα μάζας του προδρόμου SiH_4 στο ρεύμα εισόδου. Οι δύο τιμές του κλάσματος μάζας που μελετήθηκαν είναι αντίστοιχα: $w_{\text{sih4}}=0,00115$, $w_{\text{sih4}}=0,01$.

Από τις κατανομές θερμοκρασίας και πεδίου ροής προκύπτει ότι δεν υπάρχει πολλαπλότητα λύσεων, και εμφανίζεται ένας ευσταθής κλάδος, και για υψηλότερες ταχύτητες εισόδου εμφανίζονται υψηλότερες θερμοκρασίες κοντά στο υπόστρωμα. Ως προς το πεδίο ροής, παρατηρείται ότι η αύξηση της ροής εισόδου του αερίου μείγματος αντιδρώντων οδηγεί σε ώθηση του αερίου μείγματος κατακόρυφα στο κέντρο του υποστρώματος.

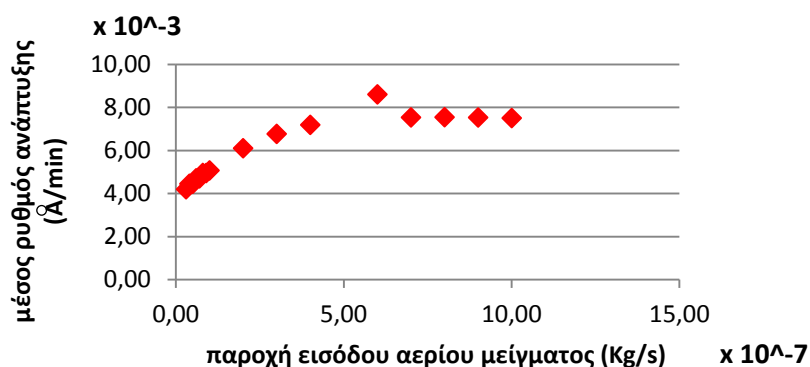
Το ενδιαφέρον εστιάζεται στα διαγράμματα του μέσου ρυθμού ανάπτυξης συναρτήσει της ροής εισόδου του αερίου μείγματος για διαφορετικές ροές εισόδου για τις δύο περιπτώσεις κλάσματος μάζας του προδρόμου, που εξετάστηκαν.



Σχήμα 28: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσου ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}} = 0,00115$

Για τη θερμοκρασία των 700K δεν παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων και υπάρχει ένας ευσταθής κλάδος. Από το διάγραμμα 28 παρατηρείται ότι, ο ρυθμός ανάπτυξης είναι μικρότερος, συγκεκριμένα σχεδόν υποδιπλασιάζεται, σε σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης για την

περίπτωση του N_2 , για $T_{\text{wafer}}=700\text{K}$. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται.



Σχήμα 29: Διάγραμμα παροχής μάζας στην είσοδο – μέσον ρυθμού ανάπτυξης για $T_{\text{wafer}} = 700\text{K}$ και κλάσμα μάζας $w_{\text{sih4}} = 0,01$

Για τη θερμοκρασία των 700K και κλάσματος μάζας $w_{\text{sih4}}=0,01$, όπως φαίνεται στο σχήμα 29, δεν διαπιστώνεται πολλαπλότητα λύσεων. Παρατηρείται ότι ο δεκαπλασιασμός του κλάσματος μάζας οδηγεί σε δεκαπλασιασμό του ρυθμού ανάπτυξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Για θερμοκρασία υποστρώματος 500K δεν παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων και εμφανίζεται ένας ευσταθής κλάδος. Όσο μεγαλύτερες είναι οι ταχύτητες εισόδου, τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται κοντά στο θερμαινόμενο υπόστρωμα.
- Για θερμοκρασίες υποστρώματος 700K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K εμφανίζεται πολλαπλότητα λύσεων και υπάρχουν δύο ευσταθείς κλάδοι. Όταν επικρατεί η ελεύθερη συναγωγή, τότε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται μέσα στον όγκο του αντιδραστήρα.
- Για θερμοκρασία υποστρώματος 700K, 800K, 1000K, 1200K, όταν επικρατεί η ελεύθερη συναγωγή, παρατηρείται ανακυκλοφορία κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα, ενώ δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο όταν επικρατεί η εξαναγκασμένη συναγωγή.
- Για θερμοκρασία υποστρώματος στην περιοχή 700K-800K, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου με τη θερμοκρασία, επειδή ο ρυθμός ανάπτυξης ελέγχεται από τη χημική κινητική. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1000K, 1200K, 1400K) ο ρυθμός ανάπτυξης δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία επειδή ελέγχεται από τη διάχυση των αντιδρώντων.
- Αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος οδηγεί επίσης σε μετατόπιση προς τα δεξιά του εύρους τιμών της ροής εισόδου του αερίου μείγματος αντιδρώντων, που παρουσιάζεται η πολλαπλότητα λύσεων.
- Παρατηρείται επίσης ότι, αύξηση στη θερμοκρασία υποστρώματος οδηγεί σε μικρή μείωση του εύρους τιμών της ροής εισόδου του αερίου μείγματος, που παρουσιάζεται η πολλαπλότητα λύσεων.
- Για το άζωτο, στους 700K, και στους 1400K η αύξηση του κλάσματος μάζας κατά δέκα φορές οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης κατά δέκα φορές. Παρατηρείται ότι το εύρος τιμών της ροής

εισόδου του αερίου μείγματος είναι μετατοπισμένο δεξιότερα, συγκριτικά με το προηγούμενο κλάσμα μάζας, καθώς και ότι είναι μικρότερο.

- Όταν φέρον αέριο είναι το υδρογόνο η σημαντική διαφορά με την περίπτωση του αζώτου είναι ότι δεν παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων και υπάρχει μόνο ένας ευσταθής κλάδος σε θερμοκρασία 700K. Κατά τα λοιπά, ο ρυθμός ανάπτυξης είναι υποδιπλασιασμένος σε σχέση με φέρον αέριο το N_2 και αύξηση του κλάσματος μάζας οδηγεί σε ανάλογη αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ansys v12.1sp1 (2010). ANSYS Inc. <http://www.ansys.com/>
2. Ansys/Fluent v12.1sp1 (2009). Documentation. ANSYS Inc
3. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot (1960). **Transport Phenomena**, Wiley, New York, USA
4. N. Cheimarios, G. Kokkoris and A. G. Boudouvis (2012). **Multiscale computational analysis of the interaction between the wafer micro-topography and the film growth regimes in chemical vapor deposition processes.** *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 1, P197
5. N. Cheimarios, E. D. Koronaki, & A. G. Boudouvis (2011). **Enabling a commercial computational fluid dynamics code to perform certain nonlinear analysis tasks.** *Computers and Chemical Engineering* 35, 2632-2645
6. N. Cheimarios, E. D. Koronaki and A. G. Boudouvis (2012). **Illuminating nonlinear dependence of film deposition rate in a CVD reactor on operating conditions.** *Chemical Engineering Journal* 181-182, 516
7. C. R. Kleijn (1991). **A mathematical-model of the hydrodynamics and gas-phase reactions in silicon LPCVD in a single-wafer reactor.** *J. Electrochem. Soc.* 138, 2190
8. C. R. Kleijn (2000). **Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition and a benchmark solution.** *Thin Solid Films* 365 294-306
9. Gambit v2.3.16 (2006). ANSYS Inc
10. H. Van Santen, C.R. Kleijn, H.E.A van der Akker, (2001). **On multiple stability of mixed-convection flows in a chemical vapor deposition reactor.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 44, pp. 659-672
11. J.L. Vossen & W. Kern (Eds.) (1991). **Thin Film Processes.** Academic Press, Boston, MA

12. T. C. Xenidou, N. Prud'homme, C. Vahlas, N. C. Markatos and A. G. Boudouvis (2010). Reaction and transport interplay in Al MOCVD investigated through experiments and computational fluid dynamic analysis. *Journal of the Electrochemical Society* 157, D633