«Υπολογιστικό μικροσκόπιο» για διεργασίες χημικής μηχανικής

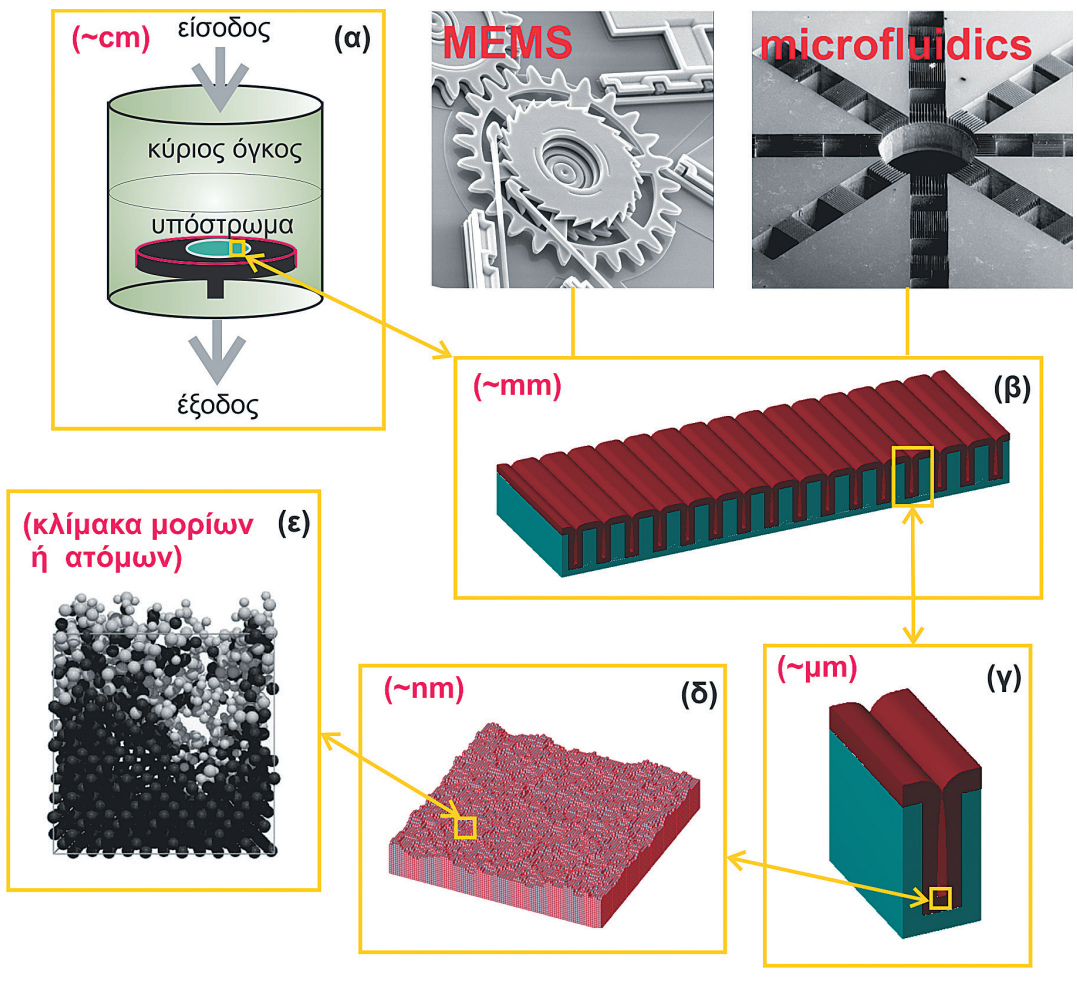
Γεώργιος Κόκκορης, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Διδάκτορας ΕΜΠ
Νικόλαος Χειμαριός, Scienomics SARL, Paris, France, Διδάκτορας ΕΜΠ
Ανδρέας Γ. Μπουντουβής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Η διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό (ΧΑΑ) αποτελεί βασική διεργασία χημικής μηχανικής και σημαντικό κρίκο στην αλυσίδα διεργασιών της μικρο- και νανο-τεχνολογίας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή υμενίων σε υποστρώματα και λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες χαμηλής ή υψηλής πίεσης. Πρόδρομη ένωση τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα και διασπάται μέσω ομογενών χημικών αντιδράσεων στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Το υμένιο προκύπτει μέσω ετερογενών αντιδράσεων στην επιφάνεια θερμαινόμενου υποστρώματος. Το φάσμα εφαρμογών για τα υμένια που παράγονται με ΧΑΑ ξεκινά από το πεδίο των ημιαγωγικών διατάξεων στη μικρο- και νανο-ηλεκτρονική, περνά από αυτό των μικρο- και νανο-ηλεκτρο-μηχανικών συστημάτων και φτάνει σε αυτό των φωτοβολταϊκών συστημάτων και τη βιομηχανία επικαλύψεων.

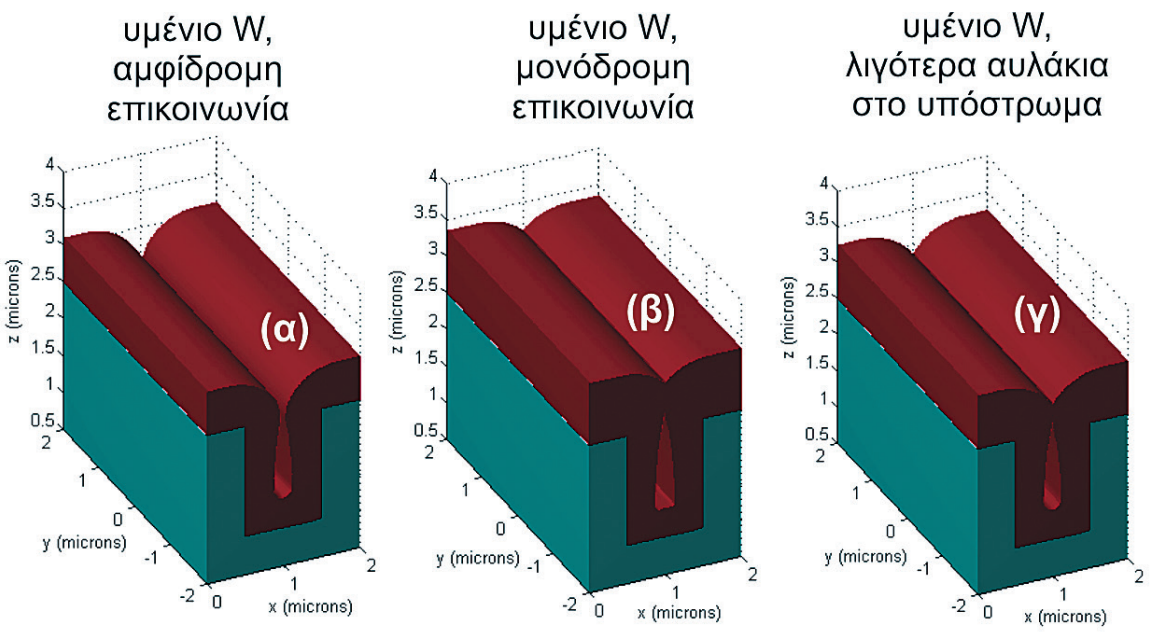
Η σύγχρονη τάση για σμίκρυνση των διατάξεων και των συστημάτων συνοδεύεται από προδιαγραφές για τα αποτιθέμενα υμένια, όπως η ομοιομορφία του πάχους τους και η τραχύτητα της επιφανειακής τους μορφολογίας, στη μικρο- ή/και νανο-κλίμακα. Έτσι, για τη μελέτη και τον σχεδιασμό διεργασιών ΧΑΑ που ικανοποιούν τις νέες προδιαγραφές απαιτούνται υπολογιστικά πλαίσια (μαθηματικά πρότυπα, μέθοδοι και αλγόριθμοι σύζευξης) που να περιγράφουν τα φαινόμενα σε κάθε κλίμακα καθώς και την αλληλεπίδρασή τους.

Στο Σχήμα Ι φαίνονται οι χωρικές κλίμακες σε μία διεργασία ΧΑΑ. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα Ια φαίνεται σε σκαρίφημα ένας τυπικός αντιδραστήρας ΧΑΑ με διαστάσεις μερικών δεκάτων ή μερικών εκατοστών του μέτρου. Αν τοποθετούσαμε ένα μικροσκόπιο στην επιφάνεια του υποστρώματος, θα βλέπαμε μία συστοιχία από μικροαυλάκια (Σχήμα Ιβ), η οποία αποτελεί δομικό στοιχείο διάταξης και στην οποία αποτίθεται το υμένιο. Αυξάνοντας τη μεγέθυνση θα βλέπαμε ένα από τα μικροαυλάκια της συστοιχίας (Σχήμα Ιγ). Περαιτέρω αύξηση της μεγέθυνσης θα μας αποκάλυπτε τη μορφολογία σε μια στοιχειώδη επιφάνεια του υμενίου στο μικροαυλάκι (Σχήμα Ιδ) με διαστάσεις μερικών δεκάδων ή μερικών νανομέτρων. Με ακόμη μεγαλύτερη μεγέθυνση θα βλέπαμε μία ομάδα ατόμων του αποτιθέμενου υμενίου (Σχήμα Ιε). Όλες οι κλίμακες «συνομιλούν» μεταξύ τους και για να ακούσουμε τη συνομιλία τους χρειάζεται να επιστρατεύσουμε μαθηματικά πρότυπα (μοντέλα) για κάθε κλίμακα.

Η μελέτη περίπτωσης εστιάζει στο πρόβλημα ΧΑΑ υμενίου μέσα σε προσχηματισμένη συστοιχία μικροαυλακιών (Σχήμα Ιβ). Στόχος είναι η διερεύνηση των συνθηκών που οδηγούν σε ομοιόμορφη απόθεση υμενίων μέσα στα μικροαυλάκια και της αλληλεπίδρασης μεταξύ της μακρο- και μικρο-κλίμακας. Για τη μελέτη χρησιμοποιείται υπολογιστικό πλαίσιο[1] το οποίο συνδυάζει δύο μοντέλα. Το πρώτο είναι το μοντέλο για τη μακροκλίμακα του αντιδραστήρα (μοντέλο μακροκλίμακας, ΜΜΑ), το οποίο περιγράφει τα φυσικά και χημικά φαινόμενα στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα και αποτελείται από τις εξισώσεις συνέχειας, διατήρησης ορμής, ενέργειας και μάζας των χημικών συστατικών του μείγματος αερίων που εισέρχονται και παράγονται στον αντιδραστήρα. Στο δεύτερο μο-



Σχήμα Ι. α) Τυπικός αντιδραστήρας ΧΑΑ (~cm). β) Υμένιο που έχει αποτεθεί σε συστοιχία μικροαυλακιών (~mm) στο υπόστρωμα. Η συστοιχία μπορεί να είναι τμήμα μικροηλεκτρο-μηχανικού συστήματος (MEMS) ή μικρορευστονικής διάταξης (microfluidics) γ) Υμένιο σε ένα μικροαυλάκι (~μm) δ) Στοιχειώδης επιφάνεια υμενίου (~nm). ε) Ομάδα μορίων ή ατόμων του αποτιθέμενου υμενίου.

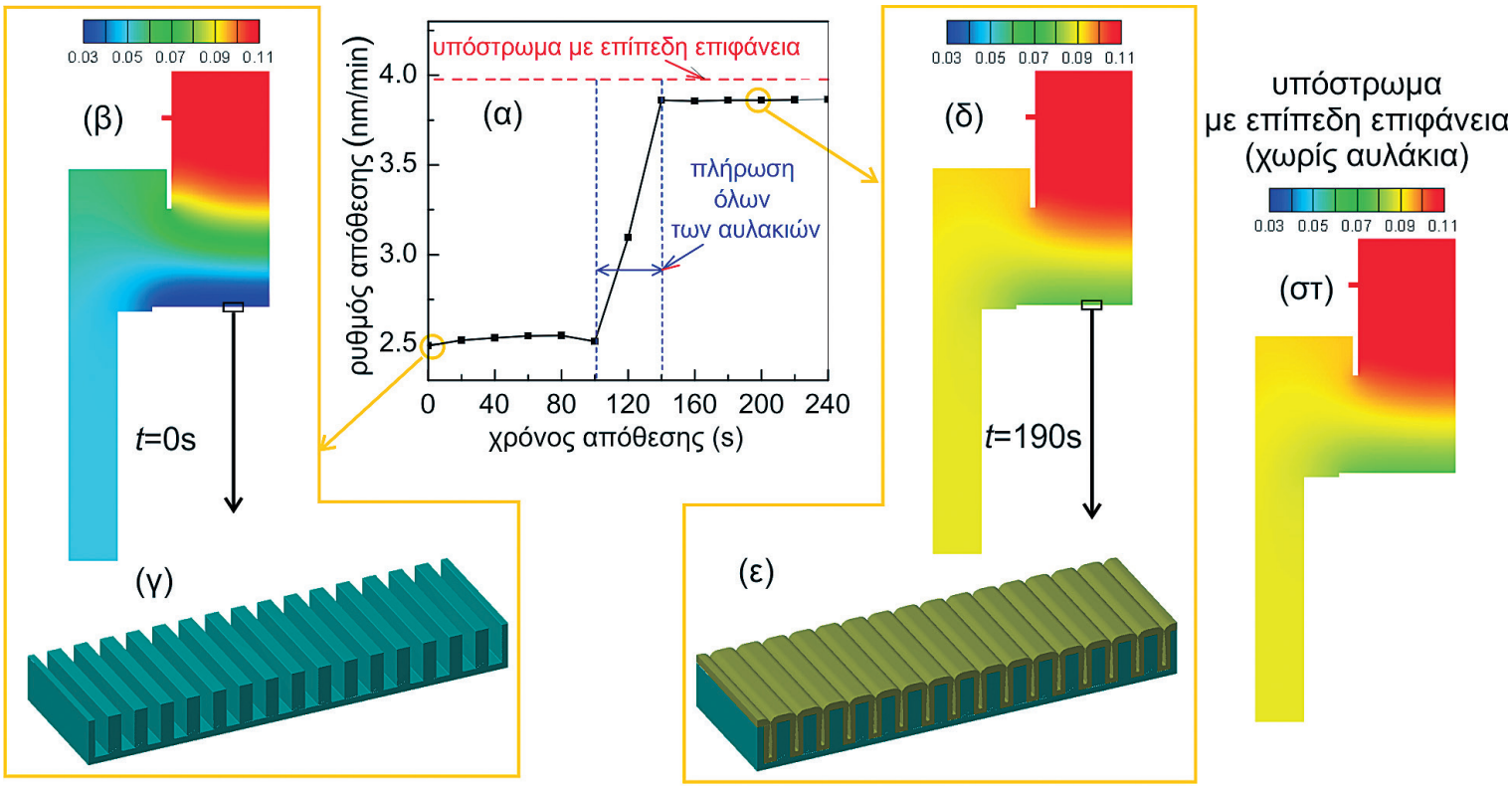


Σχήμα 2. Προφίλ υμενίων W and Si σε μικροαυλάκι που βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση (45 mm έως 50 mm από το κέντρο του υποστρώματος) συστοιχίας μικροαυλακιών του υποστρώματος. α) Προφίλ υμενίου W όταν υπάρχουν 8 αυλάκια ανά 32 μm στο υπόστρωμα και η επικοινωνία των MMA και MMI είναι αμφίδρομη. β) Το ίδιο με το Σχήμα 2α όταν η επικοινωνία μεταξύ των μοντέλων είναι μονόδρομη. γ) Το ίδιο με το Σχήμα 2α όταν υπάρχουν 2 αυλάκια ανά 32 μm. δ) Προφίλ υμενίου Si όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 στην είσοδο είναι 0.1. ε) Το ίδιο με το Σχήμα 2δ με γραμμομοριακό κλάσμα SiH_4 στην είσοδο ίσο με 0.001.

ντέλο, στο μοντέλο για τη μικροκλίμακα των αυλακιών (μοντέλο μικροκλίμακας, MMI), δεν μπορεί να εφαρμοστεί η θεώρηση του συνεχούς μέσου όπως στο MMA. Στη μακροκλίμακα οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι συχνές (αριθμός Knudsen < 0.1), ενώ στη μικροκλίμακα οι συγκρούσεις συμβαίνουν κυρίως με τα τοιχώματα των αυλακιών (αριθμός Knudsen μέσα στα αυλάκια > 1). Αντί αυτού χρησιμοποιείται βαλλιστικό μοντέλο για τη μεταφορά των συστατικών μέσα στα μικροαυλάκια καθιστώντας έτσι το υπολογιστικό πλαίσιο υβριδικό. Το δεύτερο μοντέλο ενσωματώνει και έναν αλγόριθμο εξέλιξης του προφίλ του υμενίου μέσα στα μικροαυλάκια (μέθοδος ισοϋψών, level set method). Με το MMA υπολογίζονται οι κατανομές της ταχύτητας, πίεσης, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης των συστατικών στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Με το MMI υπολογίζεται ο τοπικός ρυθμός απόθεσης και η εξέλιξη του προφίλ του υμενίου στα μικροαυλάκια. Τα μοντέλα σε ακόμη μικρότερες κλίμακες (Σχήματα 1δ και 1ε) συνεισφέρουν στη μελέτη μέσω της εξαγωγής της χημικής κινητικής των ετερογενών αντιδράσεων που χρησιμοποιείται στο MMI για τον υπολογισμό του ρυθμού απόθεσης.

Η σύζευξη των MMA και MMI επιτυγχάνεται μέσω του συντελεστή ενεργής κατανάλωσης, ε, ο οποίος εισάγεται στη συνοριακή συνθήκη για την κατανάλωση των χημικών συστατικών στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ύπαρξη των μικροαυλακιών στο υπόστρωμα αυξάνει τη διαθέσιμη για απόθεση επιφάνεια (ενεργή επιφάνεια) με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης των χημικών συστατικών. Ο ε εισάγεται στη συνοριακή συνθήκη προκειμένου η μακροκλίμακα να «αντιληφθεί» την αυξημένη αυτή κατανάλωση, και κατ' επέκταση την ύπαρξη των μικροαυλακιών στο υπόστρωμα, χωρίς η γεωμετρία των αυλακιών να υπεισέρχεται στους υπολογισμούς της μακροκλίμακας. Ο ε υπολογίζεται μέσω επαναληπτικής διαδικασίας που απαιτεί την αμφίδρομη ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ των δύο κλιμάκων. Εκτός από την τοπική μεταβολή του ε στο υπόστρωμα, ο ε μεταβάλλεται και χρονικά, καθώς η ενεργή επιφάνεια μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

Η επίλυση των εξισώσεων του MMA γίνεται με εμπορικό κώδικα και η επίλυση των εξισώσεων του MMI γίνεται με κώδικα σε γλώσσα C++. Για την επιτάχυνση των υπολογισμών χρησιμοποιούνται μέθοδοι παράλληλης επεξεργασίας και στις δύο κλίμακες. Πιο συγκεκριμένα,



Σχήμα 3. Η επίδραση του χρόνου απόθεσης στον ρυθμό απόθεσης και της σύστασης της αέριας φάσης. α) Ο μέσος ρυθμός απόθεσης Si σε προσχηματισμένη τοπογραφία μικροαυλακιών. Οι συνθήκες περιγράφονται στη λεζάντα του Σχήματος 2δ. β) Το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 για t=0. γ) Συστοιχία αυλακιών στο υπόστρωμα για t =0. δ) Το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 την t =190 s. ε) Συστοιχία αυλακιών στο υπόστρωμα για t = 190 s (μετά την πλήρωση). στ) Το γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 όταν η επιφάνεια του υποστρώματος είναι επίπεδη, χωρίς αυλάκια.

χρησιμοποιείται η μέθοδος διαχωρισμού του χωρίου (domain decomposition) για τους υπολογισμούς με το MMA και η μέθοδος «αφέντη-εργάτη» (master-worker) για τους υπολογισμούς με το MMI. Οι υπολογισμοί στα μικροαυλάκια σε διαφορετικά σημεία του υποστρώματος γίνονται παράλληλα σε διαφορετικούς υπολογιστικούς πυρήνες, καθώς είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Με τους παράλληλους υπολογισμούς ο χρόνος επίλυσης μπορεί να μειωθεί από μερικές ημέρες σε μερικές ώρες.

Χαρακτηριστικά αποτελέσματα της σύζευξης του MMA με το MMI για ΧΑΑ υμενίων Βολφραμίου (W) από εξαφθοριούχο Βολφράμιο (WF_6) και Υδρογόνο (H_2) και υμενίων Πυριτίου (Si) από Σιλάνιο (SiH_4) σε μικροαυλάκια φαίνονται στα Σχήματα 2 και 3.

Στα Σχήματα 2α και 2β αναδεικνύεται η σημασία της αμφίδρομης επικοινωνίας μεταξύ της μακρο- και μικρο-κλίμακας. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται το προφίλ υμενίου W σε μικροαυλάκι σε συγκεκριμένη θέση στο υπόστρωμα με μονόδρομη (από τη μακρο- στη μικρο-κλίμακα) και αμφίδρομη επικοινωνία μεταξύ των δύο κλιμάκων. Όταν δεν υπάρχει αμφίδρομη επικοινωνία, ο ρυθμός απόθεσης υπερεκτιμάται και το πάχος του υμενίου είναι μεγαλύτερο. Και στις δύο περιπτώσεις η απόθεση δεν είναι ομοιόμορφη.

Στα Σχήματα 2α και 2γ φαίνεται η επίδραση της πυκνότητας των μικροαυλακιών στο υπόστρωμα στο προφίλ του αποτιθέμενου υμενίου. Στο Σχήμα 2γ φαίνεται το προφίλ υμενίου W στην ίδια θέση στο υπόστρωμα και υπό τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες με το Σχήμα 2α. Η διαφορά είναι ότι στο Σχήμα 2γ η πυκνότητα των μικροαυλακιών στο υπόστρωμα είναι μικρότερη (2 αυλάκια ανά 32 μm αντί 8 αυλάκια ανά 32 μm στο Σχήμα 2α), το οποίο συνεπάγεται μικρότερη ενεργή επιφάνεια, μικρότερη κατανάλωση αντιδρώντων και συνεπώς μεγαλύτερο ρυθμό απόθεσης.

Στα Σχήματα 2δ και 2ε φαίνεται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην ομοιομορφία απόθεσης υμενίων Si σε μικροαυλάκια. Η μείωση της συγκέντρωσης του SiH_4 στο ρεύμα εισόδου (Σχήμα 2ε) οδηγεί σε αύξηση του φαινόμενου συντελεστή προσκόλλησης του SiH_4 στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου, η οποία συνεπάγεται τη μείωση της ομοιομορφίας απόθεσης και τη δημιουργία ανεπιθύμητου κενού (οπής) στην πλήρωση του αυλακιού.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η επίδραση της ύπαρξης μικροαυλακιών στο υπόστρωμα στο ρυθμό απόθεσης και στη σύσταση της αέριας φάσης. Στο Σχήμα 3α φαίνεται ο μέσος ρυθμός απόθεσης Si στα μικροαυλάκια του υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου απόθεσης. Στη χρονική στιγμή t=0 τα μικροαυλάκια είναι άδεια (Σχήμα 3γ). Σε σύγκριση με την περίπτωση όπου η επιφάνεια του υποστρώματος είναι επίπεδη (χωρίς μικροαυλάκια), η ενεργή επιφάνεια είναι μεγαλύτερη και η κατανάλωση των αντιδρώντων στην επιφάνεια είναι επίσης μεγαλύτερη. Η αυξημένη κατανάλωση οδηγεί στην εξάντληση των αντιδρώντων στη γειτονιά του υποστρώματος, όπως φαίνεται από το μειωμένο γραμμομοριακό κλάσμα του SiH_4 (Σχήμα 3β), και σε μειωμένο μέσο ρυθμό απόθεσης (Σχήμα 3α). Με την πάροδο του χρόνου, τα αυλάκια γεμίζουν και μετά την πλήρωσή τους (Σχήμα 3ε) ο ρυθμός απόθεσης προσεγγίζει το ρυθμό απόθεσης σε υπόστρωμα με επίπεδη επιφάνεια. Όμοια, η σύσταση της αέριας φάσης προσεγγίζει τη σύσταση σε περίπτωση υποστρώματος με επίπεδη επιφάνεια (βλ. Σχήματα 3δ και 3στ).

Το υβριδικό υπολογιστικό πλαίσιο πολλαπλών χωρικών κλιμάκων μπορεί να λειτουργήσει ως ένα εικονικό «υπολογιστικό μικροσκόπιο» στις διεργασίες ΧΑΑ εστιάζοντας άλλοτε στην κλίμακα των μικροδομών στην επιφάνεια του υποστρώματος και άλλοτε στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα. Λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση μεταξύ μακρο- και μικρο-κλίμακας και μπορεί σε ρεαλιστικούς χρόνους να προβλέψει το προφίλ απόθεσης υμενίων σε μικροδομές και να εξηγήσει μηχανισμούς και φαινόμενα. Παραδείγματα εφαρμογής του υπολογιστικού μικροσκοπίου σε κλίμακες και διεργασίες χημικής μηχανικής που δεν καλύπτει το παρόν άρθρο υπάρχουν σε πρόσφατες δημοσιεύσεις[2,3].

Αναφορές

[1] Cheimarios N, Kokkoris G and Boudouvis A G 2010 *Chem. Eng. Sci.* **65** 5018
[2] Aviziotis I G, Duguet T, Vahlas C and Boudouvis A G 2017 *Advanced Materials Interfaces* **4** 1601185
[3] Mouchtouris S and Kokkoris G 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** 1600147 ■