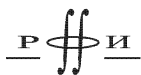


УДК 533.9  
ББК 22.333  
М 12



Издание осуществлено при поддержке  
Российского фонда фундаментальных  
исследований по проекту 04-02-30018д

Магунов А. Н. **Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 312 с. — ISBN 5-9221-0599-X.

Обобщены результаты разработки и применения сканирующей калориметрии в разряде (СКР). Рассмотрены принципы, измерительные характеристики, диагностические возможности и ограничения метода. Сравниваются информационные возможности СКР и традиционных (стационарных) методов, проведен анализ типичных ошибок при интерпретации результатов термозондовых измерений. Приведены результаты диагностики тепловых процессов в ВЧ-разрядах в газах при давлениях 0,1 мТор — 10 Тор, некоторых каталитических процессов и плазмохимических реакций.

Для специалистов в области физики и химии плазмы и газового разряда, плазмохимической микротехнологии, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

---

Научное издание

*МАГУНОВ Александр Николаевич*

## **ТЕПЛООБМЕН НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Редактор *О.А. Пенина*

Оригинал-макет: *А.М. Садовский*

Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

ЛР № 071930 от 06.07.99. Подписано в печать 12.05.05. Формат 60×90/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 21,4. Тираж 300 экз.

Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ППП «Типография «Наука»

121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

---

ISBN 5-9221-0599-X

© ФИЗМАТЛИТ, 2005

© А. Н. Магунов, 2005



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава 1. Условия проведения и задачи калориметрических измерений в разрядах . . . . .</b>	<b>8</b>
1.1. Диагностика плазмы . . . . .	8
1.2. Диагностика в плазмохимических реакторах микротехнологии . . . . .	10
1.3. Тепловые измерения в микротехнологии . . . . .	18
1.4. Калориметрия в разряде: <i>прямая и обратная задачи теплообмена</i> . . . . .	30
<b>Глава 2. Методы и результаты тепловой диагностики низкотемпературной плазмы . . . . .</b>	<b>34</b>
2.1. Стационарные температурные измерения в разрядах . . . . .	34
2.2. Измерение теплового потока . . . . .	47
2.3. Нестационарные измерения: результаты и проблемы . . . . .	58
2.4. Выводы. Постановка задачи . . . . .	66
<b>Глава 3. Метод сканирующей калориметрии в разряде . . . . .</b>	<b>71</b>
3.1. Тепловой баланс калориметра . . . . .	71
3.2. Измерение нестационарной температуры, мощности и энергии. . . . .	76
3.3. Принципы разделения вкладов разных тепловых источников. . . . .	87
3.4. Дифференциальная калориметрия . . . . .	92
3.5. Тепловые потери калориметров. . . . .	94
3.6. Кинетика нагревания калориметра в разряде . . . . .	122
3.7. Локализация тепловых источников и стоков . . . . .	128
3.8. Интегральный тепловой поток из разряда на поверхность. . . . .	133
3.9. Оптические свойства калориметров. . . . .	135
3.10. Пределы применения сканирующей калориметрии . . . . .	141
<b>Глава 4. Механизмы теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью . . . . .</b>	<b>146</b>
4.1. Столкновения частиц с поверхностью . . . . .	146
4.2. Экзотермические процессы на поверхности . . . . .	155
4.3. Перенос энергии и частиц к поверхности. . . . .	159
4.4. Оптическое излучение разряда. . . . .	163

---

4.5. Характерные признаки разных механизмов теплообмена . . . . .	168
4.6. Механизмы температурного сканирования . . . . .	170
<b>Глава 5. Кинетика теплообмена нейтрального газа с твердым телом . . . . .</b>	<b>177</b>
5.1. Измерение температуры газа в разряде . . . . .	177
5.2. Коэффициент теплоотдачи . . . . .	191
5.3. Размерная зависимость теплообмена . . . . .	200
5.4. Измерение температуры газа при импульсном нагреве . . . . .	206
<b>Глава 6. Тепловые эффекты при взаимодействии неравновесной плазмы с каталитически активной поверхностью . . . . .</b>	<b>210</b>
6.1. Тепловыделение на поверхности, очищенной от адсорбированной воды . . . . .	210
6.2. Тепловыделение на поверхности металлов . . . . .	219
6.3. Неустойчивость каталитического тепловыделения . . . . .	225
<b>Глава 7. Тепловые эффекты плазмохимических реакций на поверхности . . . . .</b>	<b>229</b>
7.1. Определение вклада экзотермической плазмохимической реакции в интегральный тепловой поток на поверхность . . . . .	230
7.2. Самоускорение плазмохимических реакций на поверхности. . . . .	235
7.3. Определение теплоты реакции . . . . .	247
7.4. Определение скорости реакции . . . . .	257
7.5. Подobie тепло- и массообмена химически активного газа с поверхностью . . . . .	261
7.6. Определение момента окончания травления в микротехнологии . . . . .	264
<b>Глава 8. Перспективы и проблемы сканирующей калориметрии в разряде. . . . .</b>	<b>275</b>
8.1. Перспективы калориметрических измерений. . . . .	275
8.2. Ограничения и проблемы сканирующей калориметрии . . . . .	278
8.3. Управление параметрами температурного сканирования . . . . .	282
8.4. Сочетание СКР с другими методами диагностики . . . . .	285
Заключение . . . . .	287
Список литературы . . . . .	290
Предметный указатель . . . . .	310

## Предисловие

Взаимодействие неравновесной плазмы низкого давления (0,1 мТорр ÷ 10 Торр) с поверхностью является предметом интенсивных исследований, поскольку около 40% всех технологических операций при изготовлении интегральных схем проводят в плазме. В ряде работ предприняты попытки использовать тепловые эффекты для диагностики процессов, ответственных за тепловыделение; при этом калориметром является монокристалл кремния, на поверхности которого происходят плазмохимические реакции. В научном мире есть несколько исследовательских групп, специализирующихся на диагностике тепловых процессов на границе плазма–поверхность. Однако для основной части авторов изучение тепловых процессов является эпизодическим отклонением от основной тематики. В результате этого работы носят фрагментарный характер, публикуется удивительно большое количество ошибочных статей: примерно 50% от полного числа статей в этом направлении за последние 20 лет содержат неверные результаты. Общая характеристика публикаций по тепловой диагностике в газовых разрядах выглядит следующим образом: 1) полное количество за 20 лет составляет примерно 150 статей и докладов на конференциях; 2) особенности исследовательской программы заключаются в недостаточно развитых представлениях о возможностях тепловой диагностики, в ограниченности целей и несовершенстве экспериментальных методов; 3) накоплен ряд ошибок (уже закрепленных традицией в качестве нормы) в постановке и интерпретации данных эксперимента; 4) основная нагрузка падает не на экспериментальные измерения, а на моделирование со многими подгончными параметрами. Поэтому потенциально эффективный метод диагностики в настоящее время является не источником, а потребителем информации: для интерпретации единственной измеренной величины необходимо многое знать о разряде и его взаимодействии с поверхностью.

Настоящая книга является первой в научной литературе попыткой обобщения и анализа всех известных методов тепловой диагностики процессов при взаимодействии плазмы с поверхностью. Одна из целей книги — систематизация и анализ полученных результатов, применяемых методов измерения и обработки данных. Задача заключается в том, чтобы: а) рассмотреть причины низкой информативности и ошибочных результатов тепловой диагностики; б) сформулировать исследовательскую программу, позволяющую тепловой диагностике повысить информативность и приобрести самостоятельное значение; в) показать, что регистрация в каждом эксперименте температурных зависимостей

мощности, нагревающей калориметр в разряде, дает достаточно информации для проверки исходных предположений и разделения вкладов разных механизмов теплообмена; г) рассмотреть принципы, особенности и ограничения нового метода диагностики — сканирующей калориметрии в разряде (СКР) — основной задачей которого является восстановление структуры интегрального теплового потока из плазмы на поверхность. Итак, вторая цель книги — обсуждение нового метода диагностики тепловых явлений. Причина более высокой информативности СКР в том, что метод основан на регистрации температурных зависимостей тепловой мощности, нагревающей калориметр в плазме или теряемой калориметром в холодном газе после выключения разряда. В традиционных методах регистрируется всего одна точка этой зависимости.

Книга имеет следующую структуру: а) обсуждаются несомненные успехи тепловой диагностики при изучении плазмохимических реакций на поверхности, откуда следует вывод о перспективности тепловых методов и невозможности их замены другими методами; б) рассматриваются недостатки известных тепловых методов, основанных на измерениях стационарной температуры или стационарного теплового потока, откуда следует вывод о необходимости пересмотра идей, лежащих в основании диагностики; в) обсуждается необходимость отказа от принципа малости возмущения разряда, необходимость смены объекта исследования (не диагностика разряда, а диагностика взаимодействия плазмы с поверхностью), необходимость применения массивного калориметра и перехода к новым методам измерения температуры; г) обсуждаются возможности нестационарной диагностики и полученные результаты.

Третья цель книги — изложение новых экспериментальных результатов и обсуждение новых представлений о кинетике и механизмах теплообмена плазмы с поверхностью, характерных признаках разных механизмов, константах скорости, лимитирующих стадиях, тепловых эффектах плазмохимических реакций на поверхности, тепловыделении при дезактивации возбужденных состояний на каталитически активных поверхностях. Последовательность представления материала обусловлена постепенным усложнением объекта исследования: а) тепловые процессы при взаимодействии плазмы с инертными поверхностями; б) при взаимодействии с каталитически активными поверхностями; в) при протекании плазмохимических реакций на поверхности.

Книга предназначена исследователям физико-химических процессов при взаимодействии плазмы с поверхностью, специалистам в области плазмохимической микротехнологии, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Существенную помощь в подготовке книги оказали коллеги, приславшие отписки своих статей: S. Cavadias, P. R. N. Childs, C. Foissac, C. Gabriel, V. Godyak, D. B. Graves, H. Kersten, J. C. Martz, M. Mozetič, B. Sopori, E. и W. Stoffels, G. H. P. M. Swinkels, B. A. Титов,

S. Thomas III. Быстрый поиск публикаций и доступ ко многим из них стал возможным благодаря интернет-проекту «Научная электронная библиотека» (<http://elibrary.ru>).

Разработка метода СКР и исследования теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью проводилась автором с сотрудниками при поддержке Международного научного фонда (проекты ISF NZG000 и NZG300), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 94-01-00297, 96-02-18164 и 01-02-17209) и Министерства науки и технологий РФ по программе «Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники». Автор признателен К. А. Валиеву за активную поддержку этого направления и Н. А. Ирисовой за полезные дискуссии по представлению результатов. Важную роль в появлении книги сыграли мои коллеги И. И. Амиров, О. В. Лукин и Е. В. Мудров, вместе с которыми в Институте микроэлектроники РАН (г. Ярославль) в 1990 г. мы начали исследования кинетики и механизмов нагрева кристаллов в плазме. Основную поддержку в работе над книгой обеспечила моя жена Полина. Она же с помощью различных спектрофотометров изучила оптические свойства всех полупроводниковых калориметров и нанесенных на них тонких пленок, применявшихся в этих исследованиях.

## Глава 1

# УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ И ЗАДАЧИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В РАЗРЯДАХ

Неравновесная плазма служит инструментом, широко применяемым при создании интегральных микросхем, является активной средой газоразрядных лазеров и окружающей средой аэрокосмических аппаратов. Важное значение тепловых режимов во всех этих случаях приводит к необходимости систематического изучения процессов, в результате которых происходит превращение энергии и нагревание поверхности. Данная глава является введением, цель которого — постановка задачи тепловых измерений в неравновесной плазме пониженного давления.

### 1.1. Диагностика плазмы

Общей задачей исследования плазмы в лабораторных и технологических установках является определение путей трансформации частиц и мощности, вкладываемой в разряд. Решение задачи возможно при одновременном использовании развитых теоретических представлений и информативных измерительных методов. Практической целью многих исследований является поиск возможностей управления свойствами плазмы.

Диагностикой называют измерение различных параметров плазмы, характеризующих ее состояние и эволюцию. Диагностика состоит в использовании экспериментальных методов, позволяющих определять концентрацию и энергии различных частиц плазмы, электрические поля и т. д. Любой метод диагностики основан на использовании какого-либо физического (электрического, магнитного, оптического, теплового и т. д.) свойства плазмы, имеющего количественные градации, которые можно различать с помощью экспериментальных средств. Измерительные методы наиболее эффективно применяют в сочетании с вычислительными процедурами: по косвенным данным, полученным экспериментально, вычисляют параметры, не поддающиеся непосредственному измерению.

Такие параметры неравновесного разряда, как концентрация и температура электронов, концентрация возбужденных частиц, температура нейтрального газа, относятся к внутренним параметрам, на которые



нельзя воздействовать непосредственно, и одной из частных задач диагностики является нахождение способов опосредованного управления этими параметрами. Важно определить зависимости внутренних параметров от внешних (управляющих) параметров. К управляющим относят параметры, которые может задавать экспериментатор: давление и род газа, скорость его прокачки через реактор, вкладываемая в разряд мощность, геометрия и материал электродов и стенок, температура электродов и т. д.

Любой измерительный метод состоит из нескольких элементов: модели измерения, экспериментальной техники, процедуры измерения и обработки первичных данных, анализа погрешностей измерений и пределов применимости модели. Модель включает те представления об изучаемом объекте и измерительном процессе, на основе которых осуществляется определение искомой величины. Экспериментальная техника включает приборы, используемые в данном измерении. Процедура состоит из последовательности действий, в результате которых определяют искомую величину. Анализ погрешностей и пределов применимости модели позволяет оценить степень достоверности результатов.

Примерами измерительных методов, давно и широко применяемых в физике плазмы, являются зонды Ленгмюра и оптическая эмиссионная спектроскопия [1.1–1.4]. В последние 20–25 лет успешно применяются методы лазерной спектроскопии [1.3–1.6]. Соотношение усилий, связанных с непосредственным проведением измерений и последующим нахождением искомой величины посредством обработки первичных данных, очень различается от метода к методу. В разных методах существенно различна трудоемкость получения результатов, связанная с настройкой измерительной схемы. Уровни применения методов изменяются от отдельного вспомогательного измерения до систематических исследований, позволяющих получить качественно новые данные о разряде.

Измерительный метод (или несколько методов) лежит в основе исследовательской программы. При этом возможности измерительных методов существенно определяют границу последней. Программа содержит априорные представления о разряде и вопросы, на которые необходимо ответить в процессе исследования, а также предположительные способы получения ответов. Целью программы является расширение общих знаний об объекте или приобретение конкретных знаний для решения определенной прикладной задачи. Исследовательская программа, направленная на получение новых знаний о разряде, обычно формулируется как последовательность шагов, в результате которых уменьшается неопределенность знания (путем получения ответов на ранее поставленные вопросы, выяснения природы имеющихся противоречий и их согласования), и, как правило, существенно корректируется в ходе выполнения, по мере обнаружения неизвестных ранее фактов и обстоятельств. Программа прикладных исследований

обычно формулируется как поиск путей для достижения определенной, заранее заданной цели (выбор оптимального режима при проведении плазмохимического процесса и т. д.). Программы первого типа направлены в основном на то, чтобы что-то новое узнать; программы второго типа — на то, чтобы что-то новое уметь сделать. Поэтому и перечни наиболее важных вопросов в академических исследованиях и в применениях плазмы не повторяют друг друга.

Уровень и глубина исследовательских программ, а также информационный эффект от их выполнения существенно различны для разных научных школ и лабораторий. Обычно исследовательские программы выполняются независимо (т. е. без предварительного согласования между собой); они могут частично перекрываться, но полное совпадение программ, направлений и результатов исследований практически невозможно. Методы, позволяющие формализовать составление исследовательских программ, разрабатываются [1.7], однако сложность этих методов иногда выше сложности самих программ.

Диагностику плазмы практически никогда не проводят в полном объеме, поскольку даже на небольшой установке это требует длительной ( $\geq 10$ – $20$  лет) работы и больших ресурсов. Чаще всего цели и методы диагностики определяются конкретной задачей, а также допустимыми сроками и затратами на проведение исследований. Диагностика в установках с ограниченным количеством вводов (оптических окон и т. д.) и небольшой площадью, доступной для размещения оборудования, является, как правило, последовательной и вследствие этого длительной: разные методы диагностики используются не одновременно, а поочередно. В таких условиях изучаются лишь некоторые основные зависимости и тенденции. На больших установках (стеллараторах, токамаках и т. д.) обычно имеется достаточное количество вводов, и ряд методов диагностики (до 10–12 методов) действует одновременно. Такая параллельная диагностика позволяет сравнивать различные зависимости, полученные в одни и те же временные интервалы, что повышает информативность данных.

## **1.2. Диагностика в плазмохимических реакторах микротехнологии**

Одно из наиболее масштабных и эффективных применений неравновесной газоразрядной плазмы связано с микротехнологией интегральных схем. С помощью плазмы осаждают тонкие пленки практически любых материалов; при этом процесс осаждения в плазме проводится при более низких температурах подложки, чем в газах. Плазма позволяет проводить анизотропное травление материалов, т. е. получать профили с вертикальными стенками, обеспечивает возможность селективного травления (например, травится кремний, но не травится нитрид кремния, или наоборот). Размер элементов, кото-

рые получают плазмохимическим травлением, составляет сотые доли микрометра.

Общее количество плазмохимических реакторов, в которых проводят осаждение тонких пленок или травление микроструктур, в настоящее время во всем мире составляет, по грубой оценке,  $(0,3 \div 1) \cdot 10^5$ . Установки, в которых используется газоразрядная плазма, составляют 30 % всех установок в производстве интегральных схем; около 40 % всех технологических операций при изготовлении интегральных схем проводится в плазме [1.8]. При этом плазменные процессы считаются ответственными за возникновение 36 % электрических дефектов в микропроцессорах и микросхемах памяти [1.9]. Основные проблемы плазменной микротехнологии состоят: а) в достижении стабильного и достаточно высокого выхода годных изделий при травлении структур или осаждении пленок; б) в увеличении производительности установок травления и осаждения.

Условия в плазмохимических реакторах микротехнологии характеризуются тем, что в них

- разряд возбуждают и поддерживают с помощью высокочастотных (ВЧ) полей в диапазоне частот  $f = 1 \div 100$  МГц и сверхвысокочастотных (СВЧ или микроволновых) полей при  $f = 2,45$  ГГц;

- при низких давлениях ( $\leq 1$  Па) применяют постоянные магнитные поля для изоляции плазмы от стенок и уменьшения потерь заряженных частиц, а также для нагревания электронов плазмы с помощью электронного циклотронного резонанса или возбуждения затухающих волн в плазме под действием внешних ВЧ- или СВЧ-полей;

- объем плазмы  $V \geq 10^4$  см<sup>3</sup>;

- электрод, на котором находится подложка (монокристалл кремния диаметром до 30 см, арсенида галлия диаметром до 15 см и т. д.), имеет диаметр, примерно на 30 % больший, чем диаметр обрабатываемого кристалла;

- разряды в галогенсодержащих газовых смесях химически активны: для травления микроструктур применяют газы  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CCl}_4$  и т. д., в которых образуются атомарные и молекулярные радикалы  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_x$ ,  $\text{CCl}_x$  (где  $x = 1 \div 3$ ), легко вступающие в химические реакции со многими материалами при комнатной температуре;

- каждый единственный эксперимент является кратковременным (травление пленки толщиной 1 мкм длится  $\sim 1 \div 2$  мин, после чего необходимо заменять исследуемый образец).

**Плазмохимические реакторы.** Для плазмохимического травления в микротехнологии применяются следующие основные типы реакторов [1.10–1.12].

1. Цилиндрический кварцевый реактор (рис. 1.1), в котором ВЧ-разряд возбуждают с помощью внешней индукционной катушки или внешних электродов при давлении  $0,1 \div 3$  Торр. Диаметр цилиндра составляет  $20 \div 40$  см, длина —  $30 \div 50$  см. Подложки (монокристаллы диаметром  $7,5 \div 10$  см и толщиной  $0,4 \div 0,5$  мм или стекла) нахо-

дятся под плавающим потенциалом (примерно  $-10$  В) в объемной плазме с концентрацией заряженных частиц  $n_e \sim (1 \div 5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ . Основную роль в травлении играют радикалы (атомы фтора, кислорода и т. д.). Энергия положительных ионов, бомбардирующих поверхность, мала ( $\varepsilon_i \leq 10$  В), поскольку движение в приповерхностном слое происходит в дрейфовом режиме (длина свободного пробега намного меньше дебаевского радиуса). Неуправляемый температурный режим подложки в процессе травления в таком реакторе обусловлен отсутствием какого-либо теплового стока (кроме радиационного теплоотвода) от подложки, помещаемой в объем разряда. Если в реакторе находится одна подложка, температура в центре нее выше, чем на периметре. Недостатком реакторов данного типа является пространственная неоднородность скорости реакции по площади подложки (например, скорость травления выше вблизи периметра подложки).

2. Металлический реактор в виде вертикального цилиндра диаметром  $\sim 30$  см и высотой  $\sim 20 \div 30$  см с горизонтальными плоскими водоохлаждаемыми ВЧ-электродами (рис. 1.2). Расстояние между электродами составляет  $1 \div 10$  см, давление газа —  $0,03 \div 0,3$  Торр,  $n_e \sim (0,5 \div 3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $\varepsilon_i \sim 0,1 \div 1$  кэВ. Исследуемый образец (монокристалл кремния диаметром  $10 \div 15$  см) помещают на нижний ВЧ-электрод (площадь которого достигает  $150 \div 250 \text{ см}^2$ ). Реакция между химически активными нейтральными частицами и атомами поверхности ускоряется под действием ионной бомбардировки. Плотность тепловой мощности, передаваемой на поверхность электрода, составляет  $0,1 \div 1 \text{ Вт/см}^2$ . Частичное решение проблемы теплоотвода было

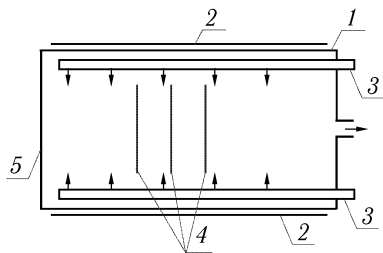


Рис. 1.1. Плазмохимический реактор: кварцевый цилиндр (1), ВЧ-электрод (2), газопроводящая трубка (3), подложка (4), оптическое окно (5). Стрелки в реакторе показывают направление газовых потоков

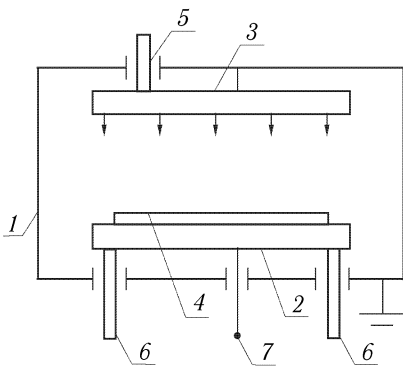


Рис. 1.2. Планарный плазмохимический реактор: корпус (1), потенциальный ВЧ-электрод (2), заземленный ВЧ-электрод (3), подложка (4), газопроводящая трубка (5), трубка водяного охлаждения электрода (6), ВЧ-генератор (7)

достигнуто после того, как зазор между пластиной и держателем стали заполнять гелием при давлении порядка 10 Торр. При этом разность температур пластины и держателя  $\Delta T$  составляет несколько десятков градусов [1.13, 1.14]. В отсутствие гелия  $\Delta T$  может достигать сотен градусов [1.15]. Дело в том, что поверхности держателя и подложки не являются идеально плоскими и гладкими. Тепловой контакт между реальными поверхностями имеется только в трех точках, случайным образом расположенных по площади и обеспечивающих механическое равновесие пластины [1.16].

Первоначальная тенденция развития реакторов второго типа состояла в увеличении диаметра электродов (до  $50 \div 60$  см) для того, чтобы можно было одновременно положить на электрод и обработать в разряде большое число пластин диаметром  $\leq 10$  см. Впоследствии возобладало более эффективное направление, связанное с загрузкой в реактор и обработкой по отдельности пластин большого диаметра.

Недостатком реакторов данного типа является невозможность увеличивать плотность плазмы при постоянной энергии ионов, бомбардирующей поверхность: увеличение мощности, вкладываемой в разряд, приводит к росту как плотности плазмы, так и энергии ионов до значений, при которых происходит генерация дефектов кристаллической решетки кристалла.

3. Металлический реактор с ВЧ- или СВЧ-возбуждением разряда в магнитном поле при давлении  $10^{-4} \div 10^{-2}$  Торр (рис. 1.3). Концентрация плазмы  $n_e \sim 10^{11} \div 10^{12}$  см $^{-3}$ , энергия ионов, бомбардирующих поверхность,  $\varepsilon_i \sim 10 \div 100$  эВ, плотность мощности составляет  $0,1 \div 3$  Вт/см $^2$ . Подложка (монокристалл кремния) диаметром  $15 \div 30$  см) лежит на ВЧ-электроде диаметром  $20 \div 40$  см. Для раздельного управления концентрацией плазмы и энергией ионов в приэлектродном слое у поверхности подложки используется комбинация самостоятельного и несамостоятельного разрядов (которые поддерживаются по-

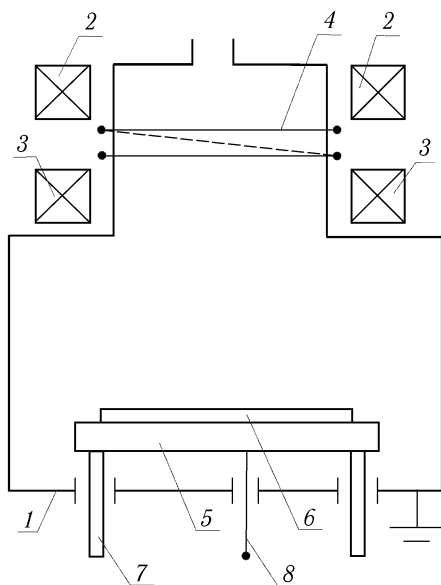


Рис. 1.3. Плазмохимический реактор с раздельным управлением плотностью плазмы и энергией ионов: корпус (1), катушки магнитного поля (2, 3), ВЧ-индуктор (4), потенциальный ВЧ-электрод (5), подложка (6), трубка водяного охлаждения электрода (7), ВЧ-генератор (8)

средством двух генераторов мощности). С помощью самостоятельного разряда создается плазма с концентрацией, зависящей от вкладываемой мощности. С помощью несамостоятельного емкостного ВЧ-разряда происходит ускорение ионов в приэлектродном слое; набираемая ионами энергия определяется мощностью, вкладываемой в несамостоятельный разряд. Например, реактор [1.17] состоит из двух пространственно разделенных секций. В верхней (диаметром 10 см и высотой 15 см) происходит генерация плазмы в индукционном (на частоте 40,68 МГц) разряде в магнитном поле с конфигурацией пробкотрона. Затем через конус потерь плазма инжектируется в нижнюю секцию, где между стенками и электродом приложено ВЧ-поле на частоте 13,56 МГц, назначение которого состоит в создании ускоряющей ионы разности потенциалов между плазмой и поверхностью.

Особенностями разрядов низкого давления являются быстрый равномерный ввод энергии в газовый объем, а также возможность создавать разные типы неравновесности, поскольку энерговклад во внутренние степени свободы частиц можно осуществлять в некоторой степени селективно, а на эффективность отвода разных частиц из объема можно влиять, подбирая разные покрытия стенок реактора. В разряд вкладывается сравнительно небольшая мощность (0,1 ÷ 1 кВт). Все реакторы являются проточными, расход газа по порядку величины составляет 10 ÷ 100 см<sup>3</sup>/мин.

Аналогичные типы реакторов применяют и для осаждения пленок из химически активной плазмы. Осаждение пленок и травление микроструктур можно проводить последовательно в одном реакторе, изменяя состав и параметры плазмы. Однако более воспроизводимые результаты получают в реакторах, специализированных либо только для травления, либо только для осаждения. Более того, если реактор специализирован для травления материалов в хлорсодержащей плазме, в нем долгое время невозможно получить воспроизводимые результаты при травлении во фторсодержащей плазме. Дело в том, что поверхностные пленки, состоящие из продуктов взаимодействия плазмы со стенкой реактора, при низких давлениях играют активную роль в протекании реакций и влияют на состав и концентрацию химически активных частиц в объеме разряда.

Вследствие этого в промышленной микротехнологии плазмохимические реакторы всегда являются узкоспециализированными, т. е. служат для проведения только одного процесса. В лабораторных исследованиях, в которых производительность не является наиболее важной характеристикой установки (важнее, чтобы установка была универсальной), возможна перенастройка реактора для проведения различных процессов. При этом воспроизводимость результатов каждого нового плазмохимического процесса достигается длительной тренировкой, заключающейся в воздействии нагревом или разрядом на стенки и электроды реактора.

**Особенности диагностики в микротехнологии.** Традиционные исследовательские программы в физике газового разряда [1.18, 1.19] основаны на детальном последовательном изучении отдельных подсистем в плазме разряда (электронный газ, возбужденные частицы и т. д.). Целью является выяснение полного набора физико-химических превращений, происходящих в разряде. Включение в такую программу процессов на поверхности означает, что вначале исследуются свойства плазмы вдали от поверхности, затем в переходном слое, после чего начинается изучение поверхности в разряде. Для реализации подобных программ требуются трудоемкие длительные исследования.

Особенность микротехнологии состоит в том, что обновление методов обработки кристаллов и пленок, а также смена технологического оборудования происходят настолько быстро, что подробные исследования не успевают проводиться за время, в течение которого создается, применяется и выходит из употребления технологический процесс и целое поколение экспериментальных установок. Время жизни каждого из применявшихся плазменных процессов составляло примерно 10 лет, после чего происходили существенные нововведения, направленные на повышение его управляемости. Поэтому в плазмохимической микротехнологии более распространенными являются «укороченные» диагностические программы [1.20]: а) определение типа и концентрации частиц, способных химически взаимодействовать с поверхностью; б) определение образующихся продуктов реакции; в) определение процессов, приводящих к получению продуктов из реагентов; г) определение констант скоростей химических реакций.

В такой программе исследование плазмы вдали от поверхности проводится лишь в той мере, которая необходима для понимания гетерогенных реакций. Таким образом, если содержание традиционных программ состоит в движении «от разряда к поверхности», то в микротехнологии обычно принято обратное направление — «от поверхности к разряду». Необходимость первоочередного изучения явлений на поверхности обусловлена тем, что именно там сосредоточены цели и результаты, средством достижения которых является газоразрядная плазма. Отличие между разными «укороченными» программами [1.20, 1.21] состоит в том, что исследование процессов в газовой фазе разряда предполагается проводить с разной степенью детализации. Прикладной характер исследований проявляется в том, что целью является поиск оптимальных (в конечном итоге — выгодных) режимов проведения плазмохимического процесса, а не систематическое изучение всех режимов, доступных при изменении внешних параметров.

В течение долгого времени отсутствовали методы диагностики процессов при взаимодействии неравновесной химически активной плазмы с поверхностью. Трудность непосредственного изучения плазмохимических реакций на поверхности состоит в том, что толщина поверхностного слоя, в котором идут химические превращения, очень мала и для полупроводников и металлов составляет около 10 нм.

Необходимо применение сложных оптических методов, например спектроэллипсометрии или ИК-Фурье спектрометрии, в сложных экспериментальных условиях. Пока не удалось практически провести систематических исследований поверхностных реакций в плазме с помощью этих методов. Для электронной спектроскопии требуются более низкие давления, чем те, при которых проводят осаждение тонких пленок и плазмохимическое травление микроструктур.

Иногда исследование химических реакций на поверхности проводят по косвенным данным, анализируя состав газовой фазы разряда методами оптической спектроскопии и масс-спектрометрии. При этом изучается кинетика химически активных частиц (атомов кислорода, фтора и т. д.), способных вступать в реакцию с материалом поверхности. Кроме того, реакции травления, применяемые в микротехнологии, заканчиваются образованием летучих продуктов ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и т. д.). Поэтому скорость реакций можно оценивать по их концентрации в разряде. Широкие исследования оптических свойств плазмы, используемой для травления, начались после того, как в 1968 г. было визуально обнаружено изменение цвета кислородного разряда при травлении полимерных пленок (резистов), связанное с изменением состава газовой фазы разряда при поступлении продуктов реакции с поверхности [1.22]. Спектроскопия плазмы в 60-е годы была развитым методом исследований, но ее применение в микротехнологии началось именно с этого случайного наблюдения, поскольку задачи спектроскопии плазмы и мониторинга плазменных процессов решались двумя разными научными сообществами, не имеющими точек соприкосновения. Спектроскопистам было не известно о существовании проблемы технологического контроля, а исследователи процессов травления не знали о возможности спектрального наблюдения за ходом плазмохимической реакции на поверхности. Замеченное С. Ирвингом изменение спектра излучения разряда дало ответ на вопрос: как следить за ходом плазмохимических реакций на поверхности?

В исследовательских плазмохимических реакторах микротехнологии применяют обычно не более трех–четырёх методов диагностики разрядов и процессов на поверхности. Типичной является регистрация во времени интенсивности нескольких спектральных линий, позволяющей оценивать концентрацию химически активных частиц. Многие установки оснащены масс-спектрометрами для анализа стабильных продуктов реакций. Для контроля толщины прозрачных пленок на подложке часто применяют лазерный интерферометр или эллипсометр (в последнее время — спектроэллипсометр). Значительно реже проводят измерение температуры подложки (обычно ограничиваются измерением температуры термостатированного держателя). Измерение концентрации и температуры электронов плазмы проводится в относительно малой части работ. До настоящего времени основные выводы о протекании процесса делают чаще всего путем изучения конечно-го результата (сформированной микроструктуры, осажденной пленки



и т. д.), что связано с недостаточным развитием методов диагностики *in situ* («на месте», т. е. непосредственно там, где происходит процесс).

Требования к методам, применяемым для диагностики плазмохимических процессов состоят в том [1.23], что: а) измерения должны проводиться в течение всего процесса; б) диагностика не должна влиять на изучаемый процесс; в) параметры процесса должны наблюдаться в реальном времени, без существенной задержки на обработку данных; г) одновременно должны контролироваться параметры процесса, плазмы и поверхности; д) диагностика должна обеспечивать пространственное и временное разрешение.

Не все известные методы диагностики можно практически использовать. Сложность некоторых нелинейно-оптических методов (например, спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света — КАРС) не позволяет создавать мобильные диагностические установки, пригодные для проведения длительных систематических исследований в плазмохимическом реакторе. Вследствие высокой сложности такие методы, несмотря на их высокую информативность, применяются редко, поэтому немногочисленны и полученные с их помощью новые результаты, которые являются основным стимулом распространения исследовательских методов.

По мере перехода от исследований физики и химии процессов к технологическому мониторингу повышается значение простоты и надежности методов и средств измерений. В технологическом контроле результаты диагностики, проводимой в реальном времени, могут применяться для принятия одного из следующих решений: а) продолжать операцию, протекающую без отклонений от заданного режима; б) прервать операцию, ушедшую за пределы заданного режима; в) прекратить операцию, достигшую заданной цели. Однако до настоящего времени создание систем, включающих диагностику, сопряженную с управлением плазмохимическим процессом, относится к задачам будущего. Проблема состоит в том, как автоматизировать процесс принятия решения об изменении параметров разряда на основе данных нескольких диагностик.

Итак, диагностическая установка является частью технологической установки (ТУ). Она работает в том же режиме, что и ТУ, т. е. должна иметь надежность, более высокую, чем ТУ (только тогда диагностика сможет осуществляться без отказов и наладок в среднем дольше, чем ТУ).

Следует признать, что в течение долгого времени метод проб и ошибок в его систематизированной форме оказывался в микротехнологии эффективнее, чем экспериментальные и теоретические исследования химически активных разрядов и процессов на поверхности даже в рамках «укороченных» программ. Это обусловлено фрагментарным характером исследований, проводимых на большом числе установок, каждая из которых, как правило, не оснащена не только полным, но даже минимально необходимым комплексом методов диагностики. Сравнение данных, полученных на разных установках, бывает затруднительно

или невозможно из-за отсутствия некоторого обязательного набора параметров разряда и процесса. В частности, из-за отсутствия надежных методов в течение длительного времени (до начала 90-х годов) не проводились систематические температурные и тепловые исследования процессов в плазмохимических реакторах микротехнологии. Таким образом, задача преодоления эмпирического характера плазменных микротехнологий, которую в течение примерно тридцати лет решают многие исследователи, будет актуальной и в ближайшие десятилетия.

### **1.3. Тепловые измерения в микротехнологии**

В данном параграфе мы рассмотрим основные результаты, полученные при изучении плазмохимических процессов на поверхности и связанные с измерением и анализом температур и тепловых потоков.

**Температура подложки.** Во многих работах (особенно часто — в работах, выполненных до 1990 г.) принимается без экспериментальной проверки гипотеза о равенстве температур поверхности подложки (монокристалла кремния, кварцевой пластины и т. д.) и плоского термостатированного держателя (электрода), на котором она свободно лежит. Считается, что в условиях, когда нижняя поверхность пластины касается охлаждаемого электрода, на всех подложках в разряде поддерживается одинаковая регулируемая температура, которой можно управлять извне, задавая температуру и поток жидкости, протекающей по замкнутому контуру термостат-держатель.

Однако в действительности эффективность теплоотвода от подложки в держатель при давлениях  $p \leq 0,1 \div 0,3$  Торр очень низка из-за того, что тепловой контакт имеется лишь в трех точках, расположенных по площади случайным образом; почти вся поверхность подложки отделена от поверхности держателя зазором толщиной порядка 30 мкм, который заполнен газом. Равенство температур подложки и держателя практически никогда не достигается (даже тогда, когда применяются методы увеличения теплоотвода), а распределение температуры по площади, зависящее от геометрического расположения контактов с держателем, не воспроизводится от подложки к подложке. С увеличением диаметра подложек (монокристаллов кремния) от  $7,6 \div 10$  см до  $25 \div 30$  см увеличивается и разность температур держателя и поверхности, обращенной к разряду. Кроме того, в случае подложек из материалов с низкой теплопроводностью (плавленый кварц и т. п.) имеется значительный градиент температуры по толщине, т. е. температура поверхности еще более существенно отличается от температуры держателя, чем в случае кремниевой пластины. Например, в тлеющем разряде в аргоне стационарная температура обращенной к плазме поверхности стеклянной подложки толщиной 1 мм, прижатой собственным весом к охлаждаемому водой держателю, на  $300^\circ\text{C}$  выше температуры держателя, а разность температур между двумя поверхностями стекла составляет  $50^\circ\text{C}$  [1.24].

Поэтому плазмохимические реакции на поверхности обычно протекают не при заданной, а при неконтролируемой, неизвестной и невоспроизводимой температуре, что приводит к невоспроизводимости результатов в тех процессах, для которых скорость существенно зависит от температуры. По этой причине результаты многих работ, в которых изучаются температурные зависимости плазмохимических процессов на поверхности, верны только качественно, но не количественно. Это касается, например, многочисленных данных по температурным зависимостям скоростей травления и осаждения: измеренную скорость процесса фактически сопоставляли с температурой держателя, а не подложки, и во время как действительная температура подложки оставалась неизвестной (она, как правило, отличается от температуры держателя на десятки или сотни градусов). Так, при одинаковых температурах держателя, изменяемых в интервале  $10 \div 90^\circ\text{C}$ , в плазме  $\text{CF}_4 + 20\% \text{O}_2$  при давлении 4 Па скорости травления металлической пленки (Nb) на двух кремниевых подложках, одна из которых свободно лежит на держателе, а другая приклеена к держателю теплопроводящим клеем [1.25], отличаются в 1,5–2 раза; скорости травления пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в плазме HCl для приклеенного и несклеенного образцов отличаются примерно в 10 раз [1.26].

Для того чтобы иметь хотя бы приблизительные данные о температуре подложки, часто измеряли температуру не того образца, на поверхности которого проходила плазмохимическая реакция, а дополнительного (его называют «свидетелем»), к которому была надежно прикреплена термопара. Образец–«свидетель» постоянно находился в реакторе, но размещали его в стороне от исследуемого образца. Пленки на поверхностях исследуемого образца и «свидетеля» обычно не были идентичны, поэтому химические процессы на поверхностях и излучательные свойства образцов также отличались. Вследствие этого и температурные режимы двух образцов могли быть подобными лишь качественно.

Иногда при проведении исследований применяют образцы малого размера (например,  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ ), прикрепляемые к держателю. В результате достигаются две цели: снижено влияние плазмохимического процесса на концентрацию активных частиц в разряде и создан надежный тепловой контакт с держателем (с помощью теплопроводящего клея и т. п.). Это позволяет повысить надежность данных по температурным зависимостям скоростей реакций. Однако подобные экспериментальные условия существенно отличаются от условий в тех установках, где площадь подложки в сотни раз больше, а ее температурный режим не контролируется.

Причина, по которой температурные измерения долгое время практически не проводились, состояла в отсутствии надежных и удобных методов термометрии, обеспечивающих высокую производительность измерений. Измерения температуры подложек с помощью термопар, приклеиваемых к поверхности образца или напыляемых на нее,

настолько трудоемки, что никому не удалось провести систематические исследования температурных режимов в разрядах при осаждении пленок и травлении микроструктур. При этом требования к точности поддержания температурного режима, однородности температуры по площади подложки, воспроизводимости температуры от подложки к подложке были завышены из-за отсутствия данных о реальных температурах и возможности управления нагревом и теплоотводом. Например, 20 лет назад считалось необходимым и возможным поддерживать температуру по всей площади подложки с точностью порядка  $\pm 1^\circ\text{C}$ , что и в настоящее время осуществить невозможно.

В последние годы в ряде статей сообщают о проведении плазмохимических процессов на подложках большого размера при низких (вблизи 300 К или ниже) температурах, о высокой воспроизводимости температуры от подложки к подложке и высокой равномерности температуры по площади одной подложки, но эти утверждения обычно не подкреплены измерениями и поэтому недостоверны. Трудности возрастают с увеличением диаметра подложек, увеличением плотности плазмы и плотности теплового потока на поверхность.

Еще в конце 80-х годов было отмечено [1.20], что изучению температурных эффектов при травлении материалов в плазме уделяется недостаточно внимания. Однако до настоящего времени проведено мало систематических исследований, нет обзоров по влиянию температуры на скорости плазмохимических процессов при осаждении пленок и травлении микроструктур, а полученные данные характеризуются разрозненностью и невоспроизводимостью. Причина заключается в трудностях измерения температуры.

В ряде работ температуру поверхности рассчитывали с помощью уравнения теплового баланса между мощностью, передаваемой из разряда, и мощностью, отводимой от подложки. Однако без экспериментальной проверки точность расчета является неопределенной. Эксперимент необходим либо для проверки конечного результата (при этом надо измерить все ту же температуру подложки), либо для нахождения параметров теплопереноса из разряда и теплоотвода (что также связано с температурными измерениями).

Один из результатов температурных измерений, проводившихся в плазмохимических реакторах с 60-х по 80-е годы, состоит в демонстрации существенного превышения температуры подложки в разряде над температурой держателя и изучении различных методов, позволяющих снизить температуру подложки (напуск гелия в зазор между подложкой и держателем [1.27, 1.28], дополнительный кольцевой прижим подложки по периметру, электростатический прижим [1.29], наполнение зазора теплопроводящим материалом — сплавом Вуда, эвтектикой индий–галлий, вакуумным маслом и т. д. [1.30, 1.31]). Для снижения температуры поверхности часто применяют периодический режим, когда разряд через время  $t_1$  после зажигания выключают, затем через

время  $t_2$  снова включают, причем величины  $t_1$  и  $t_2$ , а также количество включений подбирают эмпирически.

При плазмохимическом нанесении тонких пленок ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и т. п.) подложка находится на нагреваемом (до  $200 \div 400^\circ\text{C}$ ) держателе. При этом температура подложки обычно на  $50 \div 100^\circ\text{C}$  ниже температуры держателя. Таким образом, и процесс осаждения пленок из химически активной плазмы происходит при температуре поверхности, существенно отличающейся от температуры держателя. Поэтому экспериментальные данные по температурным зависимостям скорости осаждения и параметров пленок можно считать достоверными только в тех случаях, когда измеряется температура именно подложки, а не держателя (однако, как правило, измеряется только температура держателя).

В период с 60-х по 80-е годы было получено мало достоверных данных о механизмах нагревания поверхности в химически активной плазме, поскольку отсутствовала возможность экспериментально разделять вклады разных тепловых источников в интегральный поток, нагревающий подложку. Попытки ранжировать вклады разных механизмов теплообмена не имели экспериментальных или теоретических оснований. Например, ошибочными являются представления [1.32, 1.33] о существенной роли заряженных частиц и излучения слабоионизованной плазмы в нагревании подложек в цилиндрическом реакторе при давлениях порядка 100 Па.

Очевидно, что для достижения воспроизводимых результатов управляющий параметр должен быть зафиксирован на заданном уровне, а его изменения должны проводиться только извне на основе измерений и предсказаний модели процесса. При проведении плазмохимических реакций, применяемых для осаждения тонких пленок и травления микроструктур на поверхности, постоянство температуры во времени является одной из наиболее важных целей (причина состоит в том, что скорость реакции быстро растет с температурой). В случае, когда температура подложки постоянна, технологический контроль скорости реакции можно проводить сравнительно просто путем определения с помощью оптической спектроскопии относительной концентрации химически активных частиц. Следящая система в небольших пределах регулирует мощность, вкладываемую в разряд, таким образом, чтобы обеспечить постоянную интенсивность оптического излучения активных частиц (например, атомов фтора при травлении кремния). Интенсивность излучения пропорциональна концентрации возбужденных частиц, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации активных частиц в основном состоянии. Опытным путем подбирают время, необходимое для проведения реакции (например, травления монокристалла на требуемую глубину) при заданных параметрах разряда и температуре поверхности.

Однако практически плазмохимические процессы микротехнологии никогда не протекают в изотермических условиях. Как правило, темпе-

ратурный режим подложки, на которой идет реакция, является нестационарным. Зависимость температуры подложки от времени  $T(t)$  после зажигания разряда в наиболее простом случае (в отсутствие химической реакции) описывается выражением релаксационного типа [1.34]:

$$T(t) = T_{\max} - (T_{\max} - T_0) \exp(-t/\tau), \quad (1.1)$$

где  $T_{\max}$  и  $T_0$  — установившаяся и начальная температуры соответственно,  $\tau$  — постоянная времени нагревания. Кинетика нагревания подложки в разряде характеризуется несколькими параметрами, которые могут быть измерены: скоростью нагревания  $dT/dt$  непосредственно после зажигания разряда, установившейся температурой  $T_{\max}$ , постоянной времени нагрева  $\tau$ .

На рис. 1.4 показаны кривые  $T(t)$  для пластины плавленного кварца толщиной 1 мм, лежащей на термостатированном потенциальном ВЧ-электроде в плазмохимическом реакторе при давлении 10 Па.

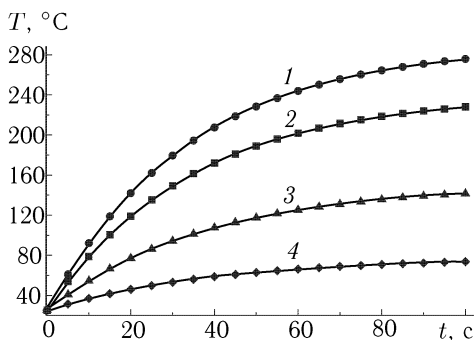


Рис. 1.4. Зависимость температуры кварцевой пластины толщиной 1 мм от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 10 Па. Расстояние между электродами — 7 см. Температура измеряется в центре пластины диаметром 100 мм. Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 380 (1), 300 (2), 200 (3), 110 (4)

Постоянная времени нагрева  $\tau$  составляет примерно 40 с, стационарная температура практически достигается за время  $3\tau$ . Разность конечной и начальной температур пластины достигает  $50 \div 250$  °C. Скорости нагрева после зажигания разряда составляют  $1 \div 7$  К/с. Аналогичные зависимости многократно регистрировались также и для подложек из монокристаллов кремния.

В случае, когда плазмохимический процесс на поверхности идет достаточно медленно или лишь на малой части полной площади образца (остальная часть поверхности закрыта защитной пленкой), зависимости  $T(t)$  не только качественно аналогичны, но и количественно не слишком отличаются от кривых, приведенных на рис. 1.4.

Процесс плазмохимического травления обычно длится около 100 с. Таким образом, длительности нагревания подложки и травления микроструктур сравнимы. При нагревании поверхности скорости многих химических процессов увеличиваются; при этом из-за дополнительного тепловыделения, обусловленного экзотермичностью реакции, возрастает темп нагрева. При увеличении скорости реакции происходит снижение концентрации и интенсивности свечения химически активных

частиц в разряде. Контролировать ход нестационарного химического процесса и определять момент его окончания намного труднее, чем стационарного, поскольку зависимости  $T(t)$  не повторяются в точности для разных подложек (из-за некоторых отличий в начальной температуре, толщине, скорости теплоотвода и т. д.). В некоторых случаях возникает самоускорение экзотермической реакции и сопутствующего ей тепловыделения, т. е. экспоненциальный рост температуры образца во времени [1.35–1.37].

Скорость реакции определяется не только температурой поверхности, но и процессами нетермической активации, происходящей под действием ее ионной бомбардировки. Возможно, в ускорении реакций играет роль и дезактивация возбужденных состояний частиц при их столкновении с поверхностью. Температурные режимы и тепловой баланс подложек в разряде активно исследуются в последние 15 лет [1.38–1.41]. В этих исследованиях подложка выполняет роль калориметра в условиях, промежуточных между двумя предельными случаями: изотермическим и адиабатическим. Отличие от изотермического режима обусловлено неэффективным теплоотводом от подложки в термостатированный держатель. Отличие от адиабатического режима связано с неизбежными тепловыми потерями мощности, передаваемой из разряда (радиационные потери, теплоотвод в держатель).

Если не рассматривать нелинейный по температуре механизм радиационного теплоотвода, то стационарное уравнение баланса мощности для калориметра можно записать в линейном приближении:

$$\Delta T = RP, \quad (1.2)$$

где  $\Delta T$  — разность температур пластины и термостатированного держателя, при которой мощность  $P$ , передаваемая из разряда на поверхность, полностью отводится в держатель, имеющий практически бесконечную теплоемкость (при этом температура пластины считается постоянной как по площади, так и по толщине). Коэффициент  $R$  [К/Вт] имеет смысл теплового сопротивления тепловой цепи, к которой приложена разность температур  $\Delta T$  и через которую протекает тепловой поток  $P$ . При  $R = 0$  и конечном  $P$  выполняется условие термостатирования образца ( $\Delta T = 0$ ). Важным для микротехнологии является вопрос о том, насколько отличается от нуля значение  $R$  в реальных условиях и каким образом можно получить минимальные значения  $R$ . Изучена эффективность теплоотвода от подложки в держатель за счет теплопроводности газа в зазоре толщиной порядка 30 мкм [1.42]. Для определения температуры образца при  $R \neq 0$  необходимо знать мощность, передаваемую из разряда на поверхность. Иногда величину  $P$  определяют по мощности, вкладываемой в разряд, считая, что в конечном счете вся эта мощность передается на поверхность [1.43]. Однако такое предположение справедливо только для систем без прокачки газа. Если же частицы быстро (за  $\sim 1 \div 10$  мс) выносятся

из разряда, значительная доля мощности может уноситься в откачную систему возбужденными и диссоциировавшими частицами.

Задача управления температурой подложки может быть решена либо путем создания малого фиксированного теплового сопротивления в цепи подложка–держатель (при этом их температуры практически одинаковы и для управления температурой подложки надо задавать температуру термостатированного держателя), либо путем создания переменного регулируемого теплового сопротивления. Второй способ представляет больше возможностей для выбора температурных режимов.

**Тепловая диагностика химических реакций.** Измерения температуры поверхности и/или тепловых потоков из разряда представляют интерес как для исследовательских, так и для технологических задач. Тепловые измерения являются универсальным способом изучения процессов при взаимодействии плазмы с поверхностью, поскольку передаваемая из разряда мощность определяется плотностью энергии, содержащейся в разных подсистемах разряда, а также скоростями переноса, превращения и релаксации энергии на поверхности. В частности, кинетику плазмохимических процессов на поверхности можно изучать, измеряя скорость превращения энергии в зоне реакции, так как между скоростью реакции и скоростью выделения (или поглощения) тепла существует прямая связь. Для проведения такой диагностики необходимо на фоне действия нескольких механизмов теплопереноса из разряда определить ту часть мощности, которая связана с химической реакцией. Выделить эту часть мощности можно в случае, если изучены кинетика и механизмы теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью в отсутствие химической реакции. Выделив искомую часть мощности  $P$ , можно определять момент окончания травления по достижению интегралом от  $P$  по времени заранее заданного значения.

Возможность наблюдать ход химической реакции по изменению температуры подложки впервые была продемонстрирована 30 лет назад [1.44] при травлении структуры, состоящей из пленки поликристаллического кремния толщиной 1 мкм, нанесенной на пленку  $\text{SiO}_2$  толщиной 0,15 мкм, которая, в свою очередь, была нанесена на кремниевую подложку. Травление проводили в послесвечении ВЧ-разряда в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  через маску из полимерного фоторезиста. Температура подложки в потоке газа, прошедшего сквозь разряд и содержащего атомарный фтор, увеличилась с  $\sim 30$  до  $\sim 75^\circ\text{C}$  за 200 с, в течение которых происходило травление поликремния с образованием летучего соединения  $\text{SiF}_4$ . После того как поликремний был полностью удален с поверхности, началось травление пленки диоксида кремния; при этом скорости травления и тепловыделения существенно упали, температура подложки понизилась до  $\sim 45^\circ\text{C}$  и далее не изменялась в течение сотен секунд. Пленка поликремния удалялась неоднородно по площади (скорость травления вблизи краев образца выше, чем в центре), поэтому занятая ею площадь уменьшалась постепенно. Из-



за этого максимум температуры достигался раньше, чем пленка была полностью удалена, а понижение температуры происходило по мере ее удаления достаточно медленно (в течение  $\sim 100$  с). Полученный результат носил качественный характер, поскольку тепловой баланс подложки не анализировался. Образец в потоке нагретого газа нагревается не только вследствие тепловыделения экзотермической реакции на поверхности, действуют и другие тепловые источники (из-за этого температура образца не вернулась к исходному значению). В то время систематически исследовать связь скорости тепловыделения со скоростью химической реакции было практически невозможно из-за высокой трудоемкости температурных измерений, осуществляемых с помощью термопары, которую приходилось приклеивать к образцу (в каждом из экспериментов по травлению необходимо использовать новый образец, а для достаточно полных исследований требуется несколько сотен образцов). Кроме того, исследовательские программы тех лет не были ориентированы на детальное изучение фрагментов технологического процесса. Поэтому и не получило дальнейшего развития столь важное наблюдение, которое могло положить начало новому методу диагностики, цель которого — разделить вклады разных тепловых источников.

Следующая попытка измерить повышение температуры образца и определить тепловые потоки в ходе плазмохимической реакции была предпринята через 10 лет [1.45]. Измерялось повышение температуры сапфировой подложки в ВЧ-разряде в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  при разных соотношениях компонентов. Также были экспериментально определены интегральные тепловые потери. Температуру подложки измеряли термолюминесцентным датчиком с волоконно-оптической линией связи, по которой люминофор облучали возбуждающим ультрафиолетовым светом и принимали его излучение, чей спектр изменяется с температурой. Нагрев подложки авторы связали с рекомбинацией атомов кислорода ( $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 5,2$  эВ) на поверхности и по выделяющейся на ней мощности определили степень диссоциации молекулярного кислорода в разряде. Возможное влияние других механизмов теплообмена плазмы с поверхностью проанализировано не было. Затем в такой же смеси было проведено травление полиимидной пленки и определен тепловой эффект реакции плазмохимического травления. Однако и в этом случае не проводился учет вкладов разных тепловых источников: авторы считали, что нагрев полностью обусловлен тепловыделением химической реакции. Поэтому количественные результаты, полученные в данной работе, не являются обоснованными.

Влияние экзотермического эффекта реакции травления монокристалла кремния в химически активной фторсодержащей плазме наблюдалось в реакторе с мультипольным ЭЦР-возбуждением разряда на частоте 2,45 ГГц в магнитном поле [1.46]. Температура кристалла измерялась по углу дифракции лазерного пучка на периодической микроструктуре, сформированной на поверхности кристалла (период решетки увеличивается при нагревании). После зажигания разряда

в аргоне (при давлении 0,15 Па) температура кристалла увеличилась от 300 К и за 10 мин достигала установившегося значения ( $\sim 360$  К). При  $t = 10$  мин к потоку аргона, втекающего в реактор, добавляли гексафторид серы ( $\text{SF}_6$ ) при парциальном давлении 0,07 Па. При этом начиналось травление кристалла (скорость травления составляла 110 нм/мин), а температура кристалла снова возрастала и через 5 ÷ 6 мин достигала нового установившегося значения ( $\approx 430$  К). Подобный прирост температуры (рис. 1.5) обусловлен тепловыделением химической реакции. Подтверждением является контрольный

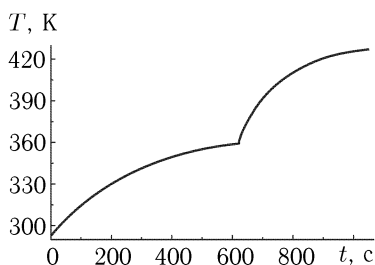


Рис. 1.5. Зависимость температуры кристалла Si от времени после зажигания разряда в Аг при давлении 0,15 Па ( $t \leq 620$  с). При  $t \geq 620$  с дополнительно к Аг в реактор напускают  $\text{SF}_6$  (0,07 Па); повышение температуры кристалла при этом обусловлено тепловым эффектом экзотермической реакции

опыт с кристаллом, покрытым тонкой пленкой алюминия, которая не травится во фторсодержащей плазме: рост температуры кристалла с пленкой при добавлении  $\text{SF}_6$  в аргонную плазму отсутствует.

Увеличение температуры кристалла, обусловленное тепловыделением химической реакции, вызывает, в свою очередь, увеличение скорости травления, еще более быстрое тепловыделение и дальнейший ускоренный нагрев. Это явление наблюдали при взаимодействии фторсодержащей плазмы ( $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ) с нанесенной на монокристалл кремния пленкой тантала при давлении 30 Па [1.47]. Нагрев кристалла, расположенного на термостатированном держателе, происходит из-за высокого теплового сопротивления контакта между кристаллом и держателем.

Температуру измеряли термолюминесцентным датчиком с волоконно-оптической линией связи.

Для наблюдения тепловых явлений в ходе плазмохимических реакций применяли также тепловизор [1.48]. При травлении в ВЧ-разряде ( $\text{CF}_4 + 15\% \text{O}_2$  при давлении 3 Па) структуры, состоящей из подложки (монокристалл кремния —  $c\text{-Si}$ ), пленки диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и пленки поликристаллического кремния ( $p\text{-Si}$ ) (толщина каждой из пленок  $\sim 0,5$  мкм), зарегистрирована немонотонная температурная эволюция, обусловленная совместным действием теплового потока из разряда, тепловыделения химической реакции и теплового стока в держатель. Вначале происходит травление верхней пленки (поликремния), затем, после ее удаления, начинается травление нижней пленки (диоксида кремния), а после удаления  $\text{SiO}_2$  плазма взаимодействует с кремниевой подложкой. Сопоставление полученной регистрограммы с данными по эволюции коэффициента отражения структуры позволило определить моменты окончания травления пленок

поликремния и диоксида кремния: переход от травления  $p$ -Si к травлению  $\text{SiO}_2$  выглядит как уменьшение температуры, а при переходе от травления  $\text{SiO}_2$  к травлению Si температура снова увеличивается. Однако однозначное определение момента окончания травления с помощью одной лишь зависимости  $T(t)$  без дополнительной информации затруднительно, особенно в тех случаях, когда скорость травления по площади неоднородна и моменты окончания травления в разных точках достигаются не одновременно. Из-за этого моменты окончания травления, определяемые по коэффициенту отражения структуры и по тепловому излучению, не совпадают: нагрев пластины при травлении кремния наблюдается раньше, чем прекращаются интерференционные осцилляции в пленке  $\text{SiO}_2$ . Для нахождения моментов времени, в которые включается или выключается тепловой источник, соответствующий началу и концу экзотермической химической реакции, необходима обработка кривой  $T(t)$ .

При травлении полимерной пленки (фенолформальдегидной смолы) в послесвечении плазмы  $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$  при давлении 1 Торр зависимости  $T(t)$  при некоторых соотношениях между компонентами смеси имеют максимум (рис. 1.6), а при некоторых — нет; точки перегиба во всех случаях отсутствуют [1.49]. При этом достижение температурного максимума не связано с полным удалением пленки с поверхности: в плазме  $50\% \text{O}_2 + 50\% \text{C}_2\text{F}_6$  на образце в этот момент примерно четверть поверхности покрыта пленкой. Таким образом, особая точка в данном случае является не качественной, а количественной характеристикой: максимум температуры обусловлен не переходом движущейся границы плазма–поверхность через границу раздела между двумя материалами, а лишь изменением соотношения между выделением тепла в реакции и его потерями (теплоотводом от образца). Роль экзотермической реакции в нагревании образца проявляется отчетливо: если образец без пленки нагревается на разных расстояниях от зоны разряда до  $35 \div 50^\circ\text{C}$ , то максимальная температура образца с пленкой составляет  $70 \div 100^\circ\text{C}$ , а после полного удаления пленки с поверхности падает, и через несколько минут достигаются одинаковые температуры обоих образцов.

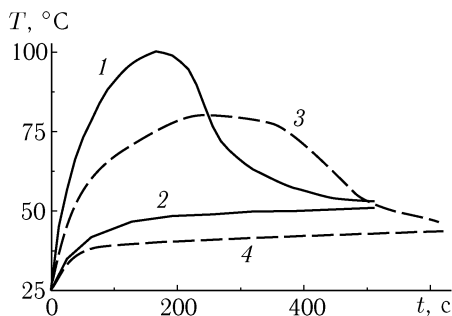


Рис. 1.6. Зависимость температуры кристалла с полимерной пленкой (1, 3) и без пленки (2, 4) от времени после зажигания разряда в смеси  $\text{O}_2 + 50\% \text{C}_2\text{F}_6$  при давлении 1 Торр. Расстояние от зоны СВЧ-разряда до образца, помещенного в зоне послесвечения [см]: 11 (1) и 22 (2). В разряд вкладывается мощность 75 Вт

Точки перегиба и самоускорение нагрева отсутствовали также и в экспериментах по травлению полимерной пленки в плазме  $O_2 + 7,5\%C_2F_6$  при давлении 66 Па, когда в реакторе размещали от 1 до 10 кремниевых пластин с нанесенной на них пленкой [1.50]. В этом случае тепловыделение экзотермической реакции приводило вначале к нагреванию пластин до температур  $140 \div 180^\circ C$ , а затем, когда пленка в разряде полностью удалялась с поверхности и тепловыделение экзотермической реакции прекращалось, температура подложек снижалась на  $\sim 20^\circ C$  и постепенно приближалась к квазистационарному уровню, определяемому температурой газа в цилиндрическом реакторе с нетермостатированными стенками, в котором температура стенок растет после зажигания разряда по закону (1.1) [1.51], а постоянная времени нагрева составляет примерно  $10^3$  с.

Вместе с тем желательно иметь возможность наблюдать ход реакции во всех случаях, независимо от величины экзотермического эффекта, а также наличия или отсутствия особых точек, и непрерывно во времени — от включения до выключения разряда. Зависимости температуры от времени во всех случаях содержат информацию о характере тепловых процессов на поверхности. Необходимо найти способы обработки зависимостей  $T(t)$  для получения данных, позволяющих разделять интегральный тепловой поток на составляющие. В следующих главах обсуждается метод, с помощью которого можно изучать кинетику реакций по кинетике тепловыделения, т. е. выделить количественный вклад химической реакции в нагревание образца и провести анализ этого вклада.

В описанных экспериментах подложка фактически выполняет роль калориметра. Значительная теплоемкость кристалла позволяет регистрировать достаточно медленный нестационарный процесс установления температуры после зажигания разряда. При изменении температуры меняется и относительная роль разных источников и стоков. Большая поверхность взаимодействия приводит к изменению параметров газовой фазы в процессе нагрева калориметра, что может быть зарегистрировано другими методами. Плоская геометрия калориметра дает возможность изучать свойства поверхности оптическими методами и изменять эти свойства путем нанесения тонких пленок контролируемого состава и толщины. Найдены полезные методические приемы: применение контрольного образца, свойства поверхности которого отличаются от свойств исследуемого образца (например, химической инертностью) [1.49]; последовательное во времени включение разных процессов, обуславливающих нагрев образца [1.46]; использование образцов со слоистой структурой, у которых скорости травления разных слоев (и соответствующее тепловыделение экзотермических реакций) существенно различаются [1.44, 1.48]. Интересное наблюдение было сделано при изучении нагрева кремниевой пластинки размером  $2 \times 2 \times 0,038$  см<sup>3</sup> под действием ионных пучков [1.52]: для установления надежного теплового контакта термопару прикрепляли к по-

верхности с помощью индия, и при нагревании кристалла до температуры плавления металла ( $156^{\circ}\text{C}$ ) происходило заметное уменьшение скорости нагрева, поскольку часть тепловой мощности затрачивалась на плавление индия (теплота его плавления —  $29\text{ Дж/г}$ ); это указывает на возможность применять для калибровки калориметров в разряде различные вещества, у которых в интервале температур от начальной до максимальной для данного калориметра имеются фазовые переходы.

Однако из-за высокой трудоемкости экспериментов по измерению температуры поверхности в разряде контактным методом тепловая диагностика плазмохимических процессов в микротехнологии была практически невозможна. Волоконно-оптические датчики температуры, обладающие очень высокой чувствительностью [1.53], также не могли решить проблему термометрии подложек из-за необходимости создания, как и при использовании термопар, надежного теплового контакта чувствительного элемента с поверхностью, т. е. из-за очень высокой трудоемкости измерений.

Решение проблемы теплового контакта заключалось в том, чтобы исключить из измерительной цепи всякие дополнительные термопреобразователи и превратить подложку в термочувствительный элемент, показания которого считываются оптическим методом (обычно лазерным пучком). В последние 10–15 лет на основе методов лазерной термометрии [1.54] тепловая диагностика была развита применительно к изучению кинетики и механизмов теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью. Полученные новые результаты позволили выявить ограничения, присущие традиционным методам диагностики неравновесных разрядов с помощью тепловых зондов, найти причины существенных ошибок, возникающих при интерпретации результатов тепловых измерений, применить новые технологии изготовления образцов для тепловой диагностики плазмы.

**Критерии достоверности температурных измерений.** Отчетливые ошибки при измерении температуры поверхности, на которой происходит процесс травления или осаждения пленок, допущены во многих опубликованных работах. Одной из причин является размещение термопары не на поверхности подложки, а в держателе. При этом температуру поверхности, обращенной к разряду, отождествляют с температурой термопары, помещенной в держателе. Подобное отождествление неверно ни для каких подложек, даже если в зазоре присутствует газ с высокой теплопроводностью, поскольку тепловое сопротивление газового зазора достаточно велико. Особенно существенные ошибки возникают тогда, когда предполагают равенство температуры держателя и поверхности подложки с низкой теплопроводностью и большой толщиной. Встречаются, например, утверждения: «Подложка — плавленый кварц толщиной 11 мм, температура подложки в процессе напыления составляла  $620\text{ К}$  и поддерживалась высокоточным регулятором температуры», датчик которого был установлен в держателе образца. При тепловом потоке из разряда  $0,5\text{ Вт/см}^2$  только перепад

температуры по толщине такой пластины составляет примерно 50 °С. Кроме того, имеется в несколько раз больший перепад температур между нижней поверхностью и держателем. Поэтому сделать вывод о температуре поверхности, обращенной к разряду, в данном случае нельзя, несмотря на применение точного регулятора.

При измерениях с помощью ИК-пирометра часто принимают неверное значение коэффициента излучения, соответствующее фотоприемнику с другим спектральным диапазоном чувствительности или образцу другой толщины (намного большей, чем толщина реальной подложки). Во многих статьях не указаны существенные детали эксперимента, позволяющие судить о достоверности результатов температурных измерений по тепловому излучению. Все подобные результаты неизбежно попадают в разряд недостоверных; при этом информативность недостоверных результатов ниже, чем заведомо ошибочных.

Представляется целесообразным перечислить экспериментальные условия, которые полезно описывать в публикациях для того, чтобы читатель смог оценить степень достоверности данных по температурным режимам поверхности.

1. Для *контактных измерений* нужно указывать: а) измерялась ли температура образца или держателя; б) как обеспечивался тепловой контакт чувствительного элемента с поверхностью (теплопроводящим клеем, простым касанием и т. д.); в) для образцов с низкой теплопроводностью — температуру какой поверхности измеряли (обращенной к тепловому потоку или к держателю); г) какова величина теплового потока из разряда на поверхность (экспериментальная или расчетная оценка); д) в скольких точках пластины проведено одновременное измерение.

2. Для *бесконтактных измерений по тепловому излучению* нужно указывать: а) каков спектральный интервал чувствительности фотоприемника; б) какова толщина образца; в) какое значение коэффициента излучения использовано в расчетах; г) какова шероховатость поверхности; д) под каким углом к поверхности проводили измерение; е) как проверено отсутствие постороннего излучения на входе фотоприемника (например, отраженного поверхностью образца излучения нагретых элементов реактора; излучения, прошедшего сквозь полупрозрачный образец; излучения разряда и оптического окна).

#### **1.4. Калориметрия в разряде: прямая и обратная задачи теплообмена**

Термин «калориметрия» обозначает совокупность методов измерения тепловой мощности или энергии, выделяемой или поглощаемой в различных процессах. С помощью калориметрических методов измеряют теплоемкость веществ, а также изменение энтальпии в ходе фазовых переходов и химических реакций [1.55–1.57]. При этом скорость

подвода тепловой энергии от внешнего источника к исследуемому образцу задается извне.

Наиболее известная задача калориметрии применительно к газовым разрядам при давлениях порядка атмосферного заключается в определении полной энергии (или энтальпии) некоторого объема плазмы. Существуют различные способы определения энергии, содержащейся в плазме [1.3 (гл. 14), 1.58, 1.59]. Два основных способа состоят в следующем.

1. Исследуемую движущуюся плазму вводят в калориметр, где она отдает всю запасенную энергию стенкам. Измеряют повышение температуры стенок и по известной теплоемкости калориметра находят искомую энергию. Калориметром обычно является металлическая оболочка с входным и выходным отверстием (трубка и т. д.). Калориметры конструируют таким образом, чтобы свести к минимуму потери энергии из оболочки.

2. В плазму вводят калориметрическое пробное тело — термозонд. Измеряют приращение его температуры и рассчитывают тепловые потоки и параметры окружающей его плазмы.

В общем случае для интерпретации результатов калориметрического эксперимента необходимо знать: а) с какой скоростью энергия, содержащаяся в плазме, передается твердой поверхности; б) какая часть энергии плазмы превращается во внутреннюю энергию твердого тела; в) какая часть энергии, полученной от плазмы, теряется калориметром и не проявляется в измерении.

При калориметрическом исследовании неравновесной химически активной плазмы пониженного (порядка 1 Торр) и низкого (порядка 1 Па) давления, применяемой в микротехнологии, интерес представляет не интегральное теплосодержание. В этом случае предмет калориметрии в разряде составляют теплообмен при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью, а также выделение или поглощение тепла при химических реакциях, стимулированных на поверхности плазмой. Как правило, неизвестна структура энергетического и корпускулярного потока из неравновесного разряда на поверхность. Получить данные о плотности энергии в разных подсистемах разряда, о скоростях релаксации энергии этих подсистем на поверхности, а также об эффективности передачи энергии твердому телу можно, если интегральный тепловой поток каким-то образом разделен на составляющие, обусловленные действием разных механизмов, и проведена идентификация основных механизмов нагрева твердого тела в плазме. Подобная идентификация позволяет восстановить структуру интегрального теплового потока, ранжировать тепловые потоки разной природы по переносимой ими мощности; это и можно считать целью калориметрических измерений в разряде. Таким образом, калориметрия в разряде исследует процессы, приводящие к нагреванию образца внешним источником (плазмой), а также превращение энергии в плазموхимических реакциях на поверхности.

Многие исследования 60–80-х годов касаются не взаимодействия неравновесной плазмы с поверхностью, а диагностики разряда контактными методами. Максимальная информативность калориметрии была бы достигнута, если бы удалось определить плотность энергии в разных подсистемах неравновесного разряда по скорости теплообмена каждой из этих подсистем с поверхностью при их совместном действии. Однако такая исследовательская программа до сих пор не была выполнена. Методическое несовершенство традиционных калориметрических методов ни разу не позволило провести систематические исследования теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью. В частности, оказались неэффективными попытки изучать тепловые потоки из разряда при давлениях менее 1 Торр на поверхность термпары, измеряя ее стационарную температуру, поскольку температура не содержит непосредственной информации о тепловых потоках.

Основной принцип контактной диагностики, требующий минимально возмущать разряд (и с этой целью использовать термозонд наименьших размеров), стал основным препятствием для получения информации о тепловых потоках. Для измерения и изучения потоков энергии не может служить невозмущающий метод, поскольку при отсутствии возмущения отсутствуют и потоки (т. е. объект изучения). Если при лазерном или ионно-пучковом воздействии на твердое тело мощность, падающую на поверхность, можно измерить независимо и заранее оценить временной ход температуры калориметра, то в объемной плазме мощность, падающую на поверхность, трудно измерить независимым методом, поскольку: а) в отсутствие поверхности отсутствуют и тепловые потоки; б) интенсивность тепловых потоков из плазмы существенно зависит от свойств поверхности.

Вышеизложенное явилось одной из причин для изменения исследовательской программы, т. е. объекта, цели и технологии исследования. Вместо диагностики разряда калориметрические методы стали применяться для исследования кинетики и механизмов теплообмена плазмы с поверхностью. Главной причиной для выделения тепловых процессов на границе плазма–поверхность в качестве самостоятельного объекта стала недостаточная изученность поверхностных плазмохимических реакций, широко применяемых в микротехнологии. Понимание процессов теплообмена при взаимодействии плазмы с поверхностью позволит, вероятно, в дальнейшем вернуться к определению параметров разряда как основной задаче тепловой диагностики. Однако в настоящее время задача состоит в исследовании этого взаимодействия, которое долгое время относили к периферии всего круга проблем физики низкотемпературной плазмы и газового разряда.

При решении задачи о теплообмене неравновесной плазмы с поверхностью необходимо ответить на ряд вопросов.

1. Какие факторы влияют на скорость теплопереноса из плазмы?
2. Чем определяется длительность процесса установления температуры образца?



3. Как найти вклад разных частиц в скорость теплообмена?
4. Какими индивидуальными признаками характеризуются тепловые потоки разной природы? Как находить эти признаки экспериментально?
5. Когда тепловые потоки разного происхождения являются аддитивными? В каких случаях возможно взаимодействие потоков и синергический эффект?
6. Как распределяется между твердым телом и частицей энергия, выделившаяся в гетерогенном процессе?
7. Как влияет взаимодействие на распределение температуры, концентрации возбужденных и химически активных частиц вблизи поверхности?
8. Каким образом тепловые потоки из плазмы на поверхность связаны с внешними параметрами разряда?
9. Как изменяются тепловые потоки на поверхность при изменении ее температуры?

Ответы на большинство из этих вопросов можно получить путем систематического исследования динамики нагрева массивного калориметра в разряде. Переход от стационарных измерений к изучению динамики имеет целью устранить основной недостаток тепловой диагностики, состоящий в неселективности по отношению к разным механизмам теплообмена.

Сформулируем прямую и обратную задачи исследования теплообмена. Прямая задача состоит в определении нестационарной температуры  $T(t)$  твердого тела после зажигания разряда, если заданы параметры разряда и характер взаимодействия частиц с поверхностью. Эту задачу обычно решают в теоретических работах. Обратная задача возникает в случае, когда по измеренной зависимости  $T(t)$  необходимо определить, из каких парциальных тепловых потоков состоит интегральный поток на поверхность, и изучить свойства каждого из этих потоков.

Назначение метода сканирующей калориметрии в разряде (СКР) состоит в экспериментальном решении обратной задачи. Основная гипотеза, положенная в основу метода СКР, состоит в том, что потоки энергии (передаваемая тепловая мощность) на поверхность содержат характерные признаки, позволяющие определить ее принадлежность конкретному типу частиц. Эти признаки, связанные со скоростями переноса энергии из разряда и ее релаксации на поверхности, проявляются, в первую очередь, в температурных зависимостях мощности, передаваемой калориметру [1.60, 1.61]. Ранее таких зависимостей не получали и не анализировали, поскольку ни одну из переменных — нестационарную температуру  $T(t)$  поверхности и мощность  $P(T)$ , передаваемую при каждой температуре (в достаточно широком диапазоне ее изменения), — нельзя измерить стационарными методами.

## Глава 2

# МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕПЛОВОЙ ДИАГНОСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Тепловые измерения в газовых разрядах проводятся около ста лет [2.1, 2.2], однако широкого распространения (сравнимого, например, с распространением оптической спектроскопии) они не получили из-за ограниченных диагностических возможностей. В настоящей главе мы рассмотрим исследовательскую программу тепловых измерений. Дальнейшее развитие диагностики невозможно, если все ее познавательные возможности уже используются и резервы для повышения информативности отсутствуют. Если же в принципах и методах диагностики существуют особенности, препятствующие достижению максимальной информативности, необходимо выявить их и найти способы преодоления препятствий.

### 2.1. Стационарные температурные измерения в разрядах

Один из известных методов диагностики газовых разрядов заключается в том, что после зажигания разряда регистрируют установившуюся температуру миниатюрного пробного тела (термозонда), введенного в объем плазмы. Цель диагностики состоит в определении тепловых потоков и некоторых параметров разряда (чаще всего температуры газа или концентрации возбужденных частиц). К достоинством метода относят простоту измерительного устройства и получения первичных данных, локальный характер измерений и возможность изучать пространственное распределение параметров разряда. Термозондовая диагностика разрядов применяется достаточно часто, но систематических исследований, а также обобщающих публикаций, посвященных анализу достижений, возможностей и проблем этого метода, сравнительно мало [2.3–2.6]. Рассмотрим особенности применения термозондового метода.

#### 2.1.1. Интегральный тепловой поток на поверхность.

Термозондом обычно является металлическая проволочка (температуру которой определяют по ее электрическому сопротивле-

нию) диаметром  $10 \div 20$  мкм или термопара с диаметром сая  $0,3 \div 0,5$  мм [2.3–2.9]. В последние годы для измерений в газовых разрядах применяют также волоконно-оптическую линию; термозондом в этом случае является участок оптического волокна (его температуру измеряют интерференционным методом, основанным на изменении показателя преломления оптического волокна при изменении температуры) [2.10–2.13]. Иногда в качестве температурных датчиков в разряде используют ансамбль микрочастиц диаметром  $\sim 1$  мкм; их температуру определяют по форме спектра фотолюминесценции, возбуждаемой излучением плазмы или внешнего источника света [2.14–2.16]. Применяются также плоские каталитические зонды толщиной порядка 0,1 мм и диаметром  $1 \div 2$  мм, изготовленные из металлов, на поверхности которых с высокой вероятностью происходит дезактивация возбужденных состояний частиц и, вследствие этого, интенсивное тепловыделение [2.17–2.19].

**Тепловой баланс термозонда.** Уравнение теплового баланса термозонда в разряде имеет вид

$$cm(dT/dt) = (\Sigma D_H - \Sigma D_L)S, \quad (2.1)$$

где  $c$  и  $m$  — удельная теплоемкость материала и масса термозонда;  $dT/dt$  — скорость измерения температуры;  $\Sigma D_H$  — плотность интегрального теплового потока из разряда, обусловленного совместным действием разных механизмов теплообмена (тепловые источники);  $\Sigma D_L$  — плотность теплового потока от термозонда в окружающую среду (тепловые стоки, обусловленные тепловым излучением, теплоотводом по подводющим проводникам, в держатель и т.д.);  $S$  — площадь поверхности. Измерения проводят в стационарном режиме ( $dT/dt = 0$ ), когда тепловые потоки из разряда уравновешены тепловыми стоками от термозонда:  $\Sigma D_H(T) = \Sigma D_L(T)$ .

Неизбежным этапом и одной из целей калориметрического эксперимента в разряде является определение потоков, связанных с разными механизмами теплообмена. Например, нахождение теплового потока, обусловленного теплопроводностью нейтрального газа, позволяет определить температуру газа в разряде; зная тепловой поток, обусловленный гетерогенной дезактивацией возбужденных состояний, можно определить концентрацию возбужденных частиц (в частности, для разряда в молекулярном газе — концентрацию атомов). Количество источников  $D_H$ , вклад которых необходимо оценить, достигает 4–5 [2.5–2.8].

В эксперименте, однако, измеряют не тепловые потоки, а лишь стационарную температуру термозонда, при которой достигается равенство вкладов тепловых источников и стоков. Непосредственных данных о тепловых потоках измерение стационарной температуры не дает. Стационарные *температурные* измерения приобретают содержание *калориметрических* после того, как удастся найти связь между температурой и тепловыми потоками — как нагревающими термозонд, так

и охлаждающими его. В этом заключается основная проблема измерений, исчерпывающее решение которой для стационарных измерений невозможно по принципиальной причине: тепловая энергия не содержит никаких характеристик, указывающих на ее происхождение.

Количественную информацию о потоках получают, задавая температурные зависимости мощности, передаваемой из разряда на поверхность разными механизмами теплообмена, связанными с разными типами частиц, нейтральных (как невозбужденных, так и возбужденных, а также химически активных) и заряженных. Мощность тепловых стоков находят экспериментально или с помощью известных данных (например, модели излучения серого тела и т. д.). Свидетельством того, что количество одновременно действующих тепловых источников и мощность каждого из них определены правильно, считается близость вычисленной и измеренной температур термозонда. Как правило, совпадение этих температур достигается в случае, когда о параметрах разряда выяснено достаточно много с помощью других методов диагностики [2.8, 2.16, 2.20]. В таких случаях термозондовая диагностика не дает новой информации о тепловых потоках и разряде, является в методическом комплексе избыточной и имеет смысл интегральной проверки представлений о свойствах конкретного разряда и его взаимодействии с поверхностью.

В тех случаях, когда параметры разряда заранее не известны, температура термозонда не позволяет находить отдельные тепловые потоки, связанные с разными механизмами теплообмена. Более того, обычно бывает невозможно определить даже интегральный тепловой поток из разряда. Для получения любых количественных данных по тепловым потокам на основании измерений стационарной температуры приходится принимать ряд предположений о тепловых потерях, экспериментальная проверка которых затруднена или невозможна.

**2.1.2. Температура газа в разряде.** Термозондовый метод наиболее часто применяют для измерения температуры газа в неравновесных разрядах пониженного давления. Рассмотрим процедуру термозондовых измерений в разрядах и возникающие при этом проблемы на примере определения температуры нейтрального газа в разряде при давлениях  $0,1 \div 1$  Торр с низкой степенью ионизации, при которой роль заряженных частиц в теплопереносе незначительна.

При использовании контактных методов диагностики температуру  $T_g$  газа в разряде, как правило, определяют с помощью уравнения баланса тепловых потоков на термозонд. В эксперименте измеряют лишь стационарную температуру термозонда. В простейшем случае, когда гетерогенные процессы и сопутствующее им тепловыделение отсутствуют, уравнение теплового баланса термозонда содержит один источник и один сток:

$$cm(dT/dt) = \alpha S(T_g - T) - \varepsilon \sigma S(T^4 - T_0^4), \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $\varepsilon$  — эффективный коэффициент излучения с учетом геометрии эксперимента;  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана;  $T_g$  — температура газа за пределами теплового пограничного слоя (толщина последнего сравнима с диаметром сая, если длина свободного пробега частиц в газе намного меньше диаметра);  $T_0$  — температура стенок реактора (плазма является прозрачной и слабо излучающей).

Время, за которое устанавливается температура термозонда малой массы (например, сая термопары диаметром  $0,2 \div 0,3$  мм или участка оптического волокна диаметром  $\sim 0,1$  мм), сравнимо со временем установления параметров разряда (порядка 1 с). Поэтому переходный процесс нагревания термозонда не регистрируется и не используется для анализа. Информативной величиной в данном случае является лишь установившаяся температура термозонда, при которой  $dT/dt = 0$  и тепловой поток из разряда уравновешен радиационным теплоотводом. Из (2.2) находим температуру газа при  $dT/dt = 0$ :

$$T_g = T + (\varepsilon\sigma/\alpha)(T^4 - T_0^4). \quad (2.3)$$

В данном случае температура газа в разряде отличается от температуры термозонда. Поскольку самую низкую температуру имеют стенки реактора ( $T > T_0$ ), температура газа выше измеренной температуры зонда:  $T_g > T$ .

**Тепловое равновесие.** Режим теплового равновесия ( $T = T_g$ ) возможен только для неизлучающего термозонда ( $\varepsilon = 0$ ). В этом случае нет необходимости измерять коэффициент теплоотдачи или выбирать его значение на основе каких-либо предположений. Во многих публикациях [2.21–2.23] не обсуждается процедура перехода от измеренной температуры термозонда к температуре газа и интерпретация результатов измерений основана на гипотезе о тепловом равновесии: температуру газа считают равной температуре термозонда. Однако в общем случае эта гипотеза неверна. Например, результаты измерений  $T_g$  [2.10–2.13] нельзя признать достоверными, поскольку отсутствует обоснование теплового равновесия между газом в неравновесном разряде и поверхностью волоконно-оптического термозонда. Авторы фактически принимают величину второго слагаемого в (2.3) пренебрежимо малой, хотя материал оптического волокна (кварц), применяемого в качестве термозонда, имеет высокий коэффициент излучения ( $\varepsilon \approx 0,8$ ).

Очевидно, что второе слагаемое в (2.3) мало, если  $T \approx T_0$ , т. е. приближение неизлучающего термозонда справедливо в случае, когда его температура не слишком отличается от температуры стенок реактора. В частности, это справедливо при достаточно низких температурах термозонда и стенок. Например, при измерении температуры газа в разряде постоянного тока в кварцевой трубке диаметром 1,9 см при давлении 0,5 Торр в смеси  $O_2 + Ar$  (соотношение парциальных давлений 1:36) результаты, полученные двумя методами, совпали: с помо-

шью термопары получена температура  $330 \pm 60$  К, а по доплеровскому уширению спектральных линий — температура  $330 \pm 50$  К [2.24]. Причина совпадения состоит в том, что температура газа близка к комнатной и тепловое излучение термопары не играет роли.

В некоторых случаях совпадение результатов разных методов при измерении  $T_g$  представляется случайным. В плазме  $\text{SF}_3\text{Br}$  при давлении 5 Па измерения спектральным методом (по распределению интенсивности излучения в полосе  $2^+$ -системы молекул азота, добавляемого в разряд) и остеклованной термопарой диаметром 0,8 мм по пространственному распределению температуры газа дали близкие результаты [2.25]. В этом случае максимальная разность температур газа (и термопары) и стенки составляет примерно  $200^\circ\text{C}$ , т. е. учет излучения термопары здесь необходим. Фторсодержащая плазма является химически активной по отношению к стеклу, т. е. возможно тепловыделение, связанное с химической реакцией на поверхности, а также гетерогенной рекомбинацией радикалов. Кроме того, измерения проводятся вблизи ВЧ-электродов, где возможен нагрев под действием пучков заряженных частиц. Такие возможности не учитывались и не проверялись в работе, поэтому совпадение результатов по  $T_g$ , полученное двумя методами, не выглядит убедительным. Причина, по которой температура термопары близка к  $T_g$ , измеренной спектральным методом, может быть связана с тем, что неучтенные тепловые источники и стоки в выбранном режиме разряда случайным образом компенсируют друг друга.

**Баланс потоков.** При  $0 < \varepsilon \leq 1$  установившаяся температура термозонда соответствует не тепловому равновесию поверхности с поступательными степенями свободы частиц, а балансу тепловых потоков, нагревающих и охлаждающих термозонд. Уравнение теплового баланса содержит два неизвестных ( $\alpha$  и  $T_g$ ), поэтому для определения  $T_g$  необходимо знать коэффициент теплоотдачи (который, в свою очередь, зависит от температуры газа). В нестационарном методе, как это будет показано в § 5.2, коэффициент  $\alpha$  измеряется в каждом эксперименте по наклону температурной зависимости скорости нагрева  $dT/dt$  (эта зависимость является линейной).

Для термозондов, покрытых тонким слоем стекла, существенную погрешность может вносить неопределенность излучательной способности. Как правило, коэффициент излучения термозонда не измеряют, а полагают равным коэффициенту излучения стекла при большой оптической толщине слоя, т. е.  $\varepsilon \approx 0,8$  (в справочниках приводятся именно такие данные, характеризующие материал). Однако толщина кварцевого стекла, покрывающего термозонд, не превышает  $h \approx 100$  мкм, поэтому в диапазоне спектра  $\lambda \approx 3,5 \div 7$  мкм, где расположен коротковолновый край полосы ИК-поглощения, оптическая толщина мала и коэффициент излучения слоя стекла в этой области спектра существенно меньше табличного значения (рис. 2.1); в диапазоне  $\lambda \approx 0,3 \div 3,5$  мкм поглощения практически нет, т. е. коэффициент излучения здесь равен нулю.

Кроме того, интегральный коэффициент излучения тонкого слоя стекла существенно падает с увеличением температуры, поскольку функция Планка сдвигается в область, в которой оптическая толщина падает практически до нуля и тепловое излучение отсутствует: если при  $T \approx 300$  К максимум функции Планка находится при  $\lambda \approx 10$  мкм (в области сильного поглощения), то при  $T \approx 600$  К максимум расположен при  $\lambda \approx 5$  мкм (в области практически полной прозрачности тонкого слоя) и интегральный коэффициент излучения слоя толщиной 0,1 мм составляет всего лишь 0,2–0,3.

Таким образом, при изготовлении термозонда (в виде остеклованной термопары) нельзя обходиться справочными данными; необходимо или измерять, или вычислять температурную зависимость интегрального коэффициента излучения с учетом конкретной толщины стеклянного покрытия и излучательных свойств металла.

Если термозондом при проведении стационарных измерений служит тонкая металлическая проволочка, коэффициент ее теплоотдачи при необходимых условиях (тех же газе и давлении, что и в реакторе) можно определить в термостате по мощности  $IU$  (где  $I$  — ток через проволочку;  $U$  — падение напряжения), которую за счет теплопроводности газа проволочка с температурой  $T_w$  передает стенкам с температурой  $T_0 < T_w$  [2.4]. Поскольку  $\alpha$  зависит от температуры газа, необходимо экспериментально находить зависимость  $\alpha(T_g)$ , а температуру газа в разряде определять из уравнения  $(T_g - T)\alpha(T_g) = \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)$ .

Если термозондом является термопара, провести подобные измерения затруднительно (необходимо дополнительное устройство для нагревания термопары), поэтому обычно коэффициент теплоотдачи не измеряют, а берут в безразмерном виде из теории подобия [2.4]. Это не приводит к заметным ошибкам, если измерения проводятся при достаточно высоких давлениях газа (10 Торр и выше). Однако при понижении давления до  $1 \div 0,1$  Торр неизбежны существенные ошибки, природа которых связана с выходом за пределы применимости модели теплообмена, в рамках которой получено выражение для коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ .

Для малых чисел Кнудсена ( $Kn = \lambda_p/L \ll 1$ , где  $\lambda_p$  — длина свободного пробега частиц в газе;  $L$  — характерный размер зонда)

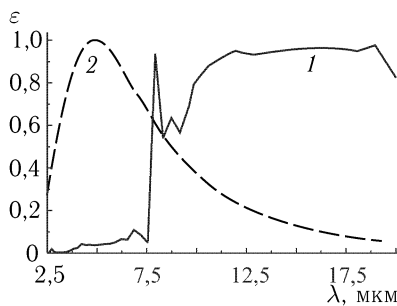


Рис. 2.1. Спектральный коэффициент излучения плавящегося кварца толщиной 0,1 мм (1) и нормированный спектр излучения абсолютно черного тела (2) при температуре 600 К

выражение для коэффициента теплоотдачи имеет вид

$$\alpha_c = \text{Nu}\lambda/L \sim (T_g)^n L^{-1}, \quad (2.4)$$

где  $\text{Nu}$  — число Нуссельта (в отсутствие конвективных потоков оно определяется формой зонда);  $n \leq 1$ . При этом скорость теплообмена газа с поверхностью не зависит от свойств поверхности, поскольку основное сопротивление теплопереносу сосредоточено в пограничном слое (сопротивлением называют отношение разности температур среды и поверхности к тепловой мощности  $P$ , передаваемой на поверхность:  $R_T = \Delta T/P$ ). Такая модель теплообмена называется континуальной (или моделью сплошной среды) и справедлива при достаточно высоких давлениях (рис. 2.2). В этом случае уменьшить второе слагаемое в правой части выражения (2.3) можно путем уменьшения размера  $L$  термозонда и, тем самым, увеличения коэффициента теплоотдачи  $\alpha \sim 1/L$ . Указанный способ применяется при контактной термометрии пламен [2.26]: при атмосферном давлении и температуре газа  $1500 \div 2000$  К длина свободного пробега частиц в газе составляет по порядку величины 0,3 мкм, поэтому диаметр спая термпары можно уменьшать примерно до 30 мкм.

Однако при пониженных давлениях газа ( $p \leq 1 \div 3$  Торр) условие применимости модели сплошной среды для термозондов с характерным размером  $L < 1$  мм нарушается. Коэффициент  $\alpha$  в переходной области давлений меньше, чем в континуальной области. Кроме того, он зависит от давления газа и коэффициента аккомодации  $\gamma$  кинетической энергии при столкновении частиц с поверхностью (т.е. от свойств как частиц, так и поверхности). В свободномолекулярном пределе (при низких давлениях, когда  $\text{Kn} \gg 1$ ) коэффициент теплоотдачи равен (рис. 2.3)

$$\alpha_f \approx 0,25nvc_p\gamma \sim p\gamma(T_g)^{-1/2}. \quad (2.5)$$

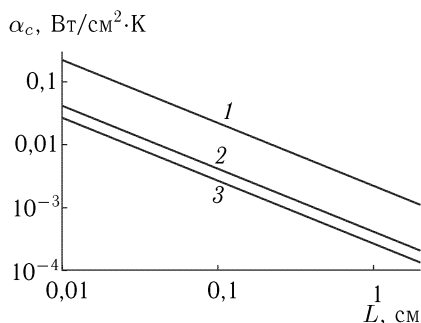


Рис. 2.2. Зависимость коэффициента теплоотдачи в приближении сплошной среды от характерного размера термозонда. Газ: He (1); O<sub>2</sub> (2); Ar (3)

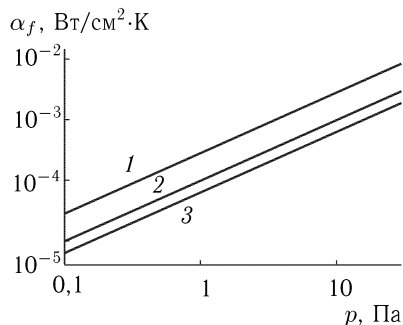


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента теплоотдачи от давления газа в свободномолекулярном режиме теплообмена. Газ: He (1); O<sub>2</sub> (2); Ar (3)



Здесь  $n$  — концентрация молекул;  $v$  — их средняя скорость;  $c_p = Ak$ , где  $k$  — постоянная Больцмана;  $A = 2,5$  для атомарного газа,  $3,5$  для газа двухатомных молекул,  $4$  для газа многоатомных молекул.

Значение коэффициента теплоотдачи в переходной области лежит между  $\alpha_f$  и  $\alpha_c$ , которые могут отличаться во много раз (рис. 2.4). Найдем отношение  $\alpha_c/\alpha_f$  и подставим в него выражения для теплопроводности газа ( $\lambda = 0,33\rho c_p v \lambda_p$ ), плотности частиц ( $n = p/kT$ ) и их средней скорости ( $v = (8kT/\pi m)^{1/2}$ ). Получаем

$$\alpha_c/\alpha_f = \text{Nu} \lambda_p m / \gamma L. \quad (2.6)$$

На рис. 2.5 для He, Ag и CF<sub>4</sub> приведены зависимости  $\alpha_c/\alpha_f$  от давления при  $T_g = 700$  К.

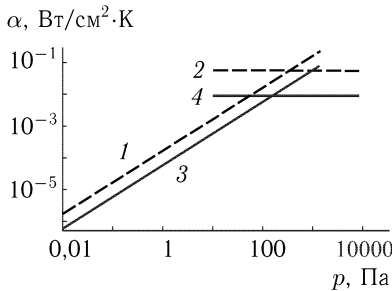


Рис. 2.4. Зависимость коэффициента теплоотдачи от давления газа: He (1, 2) и CF<sub>4</sub> (3, 4). Модель свободномолекулярного (1, 3) и континуального (2, 4) теплообмена. Температура газа — 700 К. Диаметр термозонда — 0,5 мм

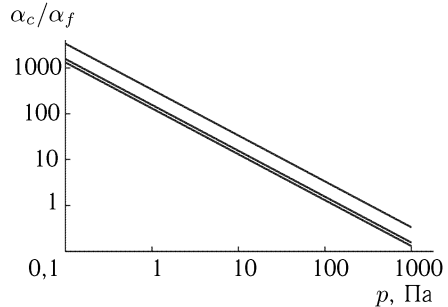


Рис. 2.5. Зависимость отношения коэффициентов теплоотдачи  $\alpha_c/\alpha_f$  от давления газа. Размер термозонда 0,5 мм.

Сверху вниз: He, CF<sub>4</sub>, Ag

Экстраполяция результатов теории подобия, справедливой для теплообмена в режиме сплошной среды, в область переходных давлений ( $\text{Kn} \sim 1$ ) приводит к завышению коэффициента  $\alpha$  в несколько раз по сравнению с действительным значением и к занижению  $T_g$  по отношению к реальной температуре газа в разряде (рис. 2.6). Эта ошибка, как видно из (2.6), растет при уменьшении давления, уменьшении размера термозонда и увеличении температуры газа.

Решая численно уравнение  $(T_g - T)\alpha(T_g) = \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)$ , можно получить связь между измеряемой температурой термозонда и искомой температурой газа при заданных величинах  $\alpha(T_g)$  и  $\varepsilon$ . На рис. 2.7 показано, что результат существенно зависит от того, в каком приближении описывается теплообмен. Если, например, термозондом диаметром 0,5 мм измерены значения  $T = 700$  К,  $T_0 = 300$  К и  $\varepsilon = 1$ , то для разряда при  $p = 0,3$  Торр получаем разные значения  $T_g$  в зависимости от того, какое приближение для  $\alpha$  выбрано: для континуальной

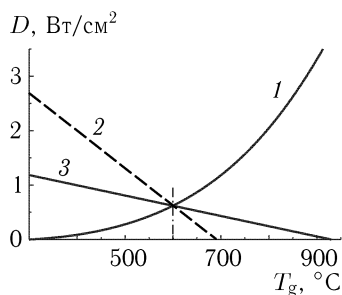


Рис. 2.6. Происхождение ошибки при измерении  $T_g$ ;  $Ar$ ; 40 Па; диаметр термозонда — 0,05 см;  $\varepsilon = 0,9$ ;  $\gamma = 1$ . Температура термозонда — 600 К. Температурные зависимости: мощность радиационного теплоотода (1); мощность, передаваемая термозонду, в приближении сплошной среды (2) и свободномолекулярного теплообмена (3). Коэффициент  $\alpha = 6,93 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>·К (2) и  $\alpha = 1,88 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>·К (3);  $T_g = 690$  К (2) и  $T_g = 930$  К (3). При  $\gamma < 1$  наклон отрезка (3) уменьшается и  $T_g > 930$  К

модели  $T_g \approx 850$  К в  $CF_4$ , 820 К в  $O_2$  и 720 К в  $He$  (значение  $Nu$  положено равным единице); для модели свободномолекулярного теплообмена  $T_g \approx 1530$  К в  $CF_4$ , 1210 К в  $O_2$  и 920 К в  $He$ .

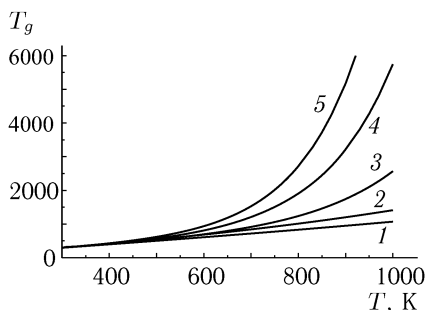


Рис. 2.7. Зависимость температуры газа от показания термозонда для модели континуального (1, 2) и свободномолекулярного (3–5) теплообмена. Давление — 40 Па; диаметр остеклованной термопары — 0,5 мм; коэффициент теплового излучения стекла  $\varepsilon \approx 1$ . Газ:  $He$  (1, 3);  $O_2$  (2, 4);  $CF_4$  (2, 5)

интерпретации результатов измерений. Неверная гипотеза, принимаемая в ряде работ по измерению температуры газа в разряде низкого давления с помощью термопар, состоит в экстраполяции данных теории подобия, справедливой для теплообмена в приближении сплошной среды ( $Kn \ll 1$ ), в область давлений, где число Кнудсена порядка единицы. Это приводит к завышению коэффициента теплоотдачи в несколько раз по сравнению с действительным значением и к занижению измеряемой температуры газа (иногда на сотни градусов).

Коэффициент излучения термозонда можно существенно снизить, если не применять стеклянного покрытия. Металлы характеризуются

Таким образом, применение стационарного метода определения температуры газа с помощью излучающего термозонда в области переходных давлений проблематично, поскольку одновременно с температурой зонда не удастся измерить коэффициент теплоотдачи. В этом диапазоне давлений необходимо измерять коэффициент теплоотдачи, поэтому стационарный режим непригоден для нахождения температуры газа в разряде. Даже в рассмотренном выше наиболее простом случае, когда имеются лишь один тепловой источник и один тепловой сток, существует возможность большой систематической ошибки при интер-

достаточно низкой излучательной способностью в ИК-диапазоне спектра (для многих металлов  $\varepsilon \leq 0,05 \div 0,1$ ). Однако поверхность металлов обладает более высокой каталитической активностью, чем стекло. По этой причине необходимо учитывать сложные процессы гетерогенной дезактивации внутренних степеней свободы частиц на поверхности металлов.

Представление о том, что с помощью термопары можно получать количественную информацию о разряде, основано не только на простоте, высокой чувствительности измерений и кажущейся возможности вычислять необходимые поправки. Основная причина распространённости термопарного метода заключается в том, что при измерении температуры газа в неравновесных разрядах пониженного давления ( $0,1 \div 10$  Торр) трудно ошибиться в несколько раз, поскольку диапазон газовых температур сравнительно узок ( $300 \div 1500$  К). Данные термопарных измерений всегда соответствуют ожиданиям (при увеличении вкладываемой мощности температура растёт, при приближении к стенке — падает и т. д.), всегда подтверждают то, что уже известно из других методов. Вместе с тем за последние 30 лет с их помощью в разрядах низкого давления не было обнаружено ничего нового.

**Измерение температуры микрочастиц в разряде.** Рассмотрим ограничения стационарной термозондовой диагностики на примере пионерской работы [2.14] по измерению температуры микрочастиц в плазме. Процедура включает следующие этапы.

1. С помощью термопары определена температура газа  $T_g \approx 335$  К в плазме аргона при давлении 0,3 Торр. Расстояние между плоскими термостатированными ВЧ-электродами — 2,5 см, диаметр электродов — 8,9 см. Неясны следующие детали измерения  $T_g$ : а) какова температура термопары в разряде? б) какова процедура перехода от температуры термопары к температуре газа? Авторы ссылаются на более раннюю работу, в которой измерения температуры газа в азотном ВЧ-разряде двумя методами (термопарой и спектральным — по распределению интенсивности во вращательной структуре молекулярной полосы) дали близкие результаты.

2. По длительности затухания фотолюминесценции  $\tau = 2,57$  мс определена температура  $T_p \approx 410$  К микрочастиц размером порядка 1 мкм в ВЧ-разряде. Свечение частиц флуорогерманата магния, легированного марганцем, в области спектра  $600 \div 700$  нм ( $\lambda_{\max} = 657$  нм) возбуждается излучением плазмы, окружающей частицы. Для измерения времени затухания разряд периодически выключают на 3 мс; при этом температура частиц не успевает существенно измениться (постоянная времени остывания частиц около 20 мс), тогда как интенсивность свечения уменьшается примерно в 3 раза.

3. Поскольку  $T_p \geq T_g$ , авторы предполагают, что основным механизмом дополнительного нагрева термопары является передача твердому телу кинетической энергии ионов и энергии ионизации. Вклад в нагре-

вание термопары гетерогенных процессов, связанных с дезактивацией возбужденных атомов, не учитывается.

4. Предполагается, что теплоотвод излучением определяется разностью  $T_p^4 - T_g^4$ , что неверно, поскольку газ при низких температурах прозрачен для излучения средней и дальней ИК-области спектра. Необходимо вместо  $T_g$  брать температуру электродов  $T_s = 290$  К; это приводит к увеличению излучательного теплоотвода от частицы.

5. С помощью свободных параметров в уравнении баланса мощности — коэффициента теплового излучения микрочастиц и коэффициента аккомодации энергии атомов при столкновении с поверхностью — при выбранных параметрах плазмы (концентрации  $n_e = 4,6 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup> и температуре электронов  $T_e = 2,5$  эВ) получены близкие значения вычисленной и измеренной температуры микрочастиц.

Таким образом, новая информация заключается в определении температуры частиц в разряде. Дальнейшие вычисления позволяют обосновать правильность измерения, но уже не дают новой информации о разряде или взаимодействии плазмы с поверхностью. Итак, после экспериментального определения установившейся температуры частиц выявляется невозможность получения на основе проведенного измерения обоснованных данных о параметрах разряда и взаимодействии плазмы с поверхностью. Необходимо переходить к регистрации и анализу температурной динамики частиц после их введения в разряд.

**2.1.3. Гетерогенные процессы.** Дезактивация возбужденных частиц и рекомбинация атомов (в случае разряда в молекулярном газе) и радикалов на поверхности некоторых материалов приводит к дополнительному тепловыделению, нагревающему термозонд. Термином «каталитическая активность» обозначается способность поверхности увеличивать скорости протекания ряда процессов (дезактивации, рекомбинации и химической реакции), включающих превращения энергии и частиц, по сравнению со скоростями тех же процессов в объеме разряда. Процессы на границе раздела фаз называют гетерогенными.

Наибольшую каталитическую активность в разрядах при низких температурах проявляют такие материалы, как золото, платина, серебро, никель и т. д., для которых вероятность дезактивации возбужденных состояний при столкновении частицы с поверхностью достаточно велика ( $\sim 0,01 \div 1$ ) [2.27]. Низкой каталитической активностью обладают аморфные диэлектрики ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и т. д.) и органические полимеры, на поверхности которых процессы дезактивации и рекомбинации при  $T \approx 300$  К идут с очень малой вероятностью ( $\sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ ).

Использование тонкой металлической проволоочки, термопары без стеклянного чехла или металлической пластинки, к которой приварена термопара, в качестве каталитического зонда в принципе позволяет определить вклад гетерогенных процессов  $D_{ex}(T)$  в интегральный тепловой поток из разряда на поверхность. В некоторых случаях тепловой источник, связанный с гетерогенными процессами, является доминиру-

ющим и имеет настолько большую интенсивность, что термозонд в разряде быстро нагревается до температуры плавления и разрушается.

**Спонтанный нагрев проволочек в разрядах.** Спонтанное накаливание металлических проволочек в разряде за счет тепла, выделяемого при гетерогенной рекомбинации атомов, впервые наблюдалось более 100 лет назад Р. Вудом. Аналогичные эксперименты позволяют качественно оценить каталитическую активность разных металлов. В кислородном ВЧ-разряде при давлении 50 Па и вкладываемой мощности  $P \geq 200$  Вт золотая проволочка диаметром 20 мкм и длиной 3 см, подвешенная на кварцевом держателе, за 1–2 с нагревается до белого свечения; при этом концы проволочки оплавляются с образованием шариков диаметром  $50 \div 60$  мкм. Температура нейтрального газа в разряде  $T_g \approx 600$  К при  $P = 200$  Вт, температура плавления золота составляет 1340 К. При меньшей мощности, вкладываемой в разряд, проволочка может неограниченно долго находиться в плазме без каких-либо видимых изменений, но при достижении пороговой мощности происходит ее быстрый нагрев и наблюдается яркое свечение. Никелевая проволочка также нагревается в кислородной плазме до белого свечения, но не достигает температуры плавления (1725 К). В аргоновой плазме ( $T_g \approx 560$  К) золотая и никелевая проволочки нагреваются до температур, соответствующих красному свечению (вероятно, примерно до 1000 К). Вольфрамовая и константановая проволочки в тех же условиях не разогреваются до появления видимого свечения.

Аналогичные явления наблюдаются в разряде постоянного тока в трубке с внутренним диаметром 2,4 см и длиной 50 см в смесях кислорода и азота при давлении 1,6 Торр. Платиновая и никелевая проволочки диаметром 0,2 мм нагреваются до 1000 К и 800 К соответственно, тогда как температуры вольфрамовой и медной проволочек после зажигания разряда практически не изменяется [2.28].

При протекании гетерогенных процессов количество неизвестных в уравнении баланса увеличивается (см. (2.2)):

$$\alpha(T_g)(T_g - T) - \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) + D_{ex}(T) = 0. \quad (2.7)$$

При действии дополнительного теплового источника, связанного с гетерогенными процессами, интерпретация измеряемой температуры термозонда становится еще более сложной и неоднозначной. Как и в предыдущем случае, баланс тепловых потоков может достигаться при температуре термозонда, существенно отличающейся от температуры газа, однако на этот раз знак разности  $T_g - T$  может быть не только положительным, но и отрицательным. Для определения слагаемого  $D_{ex}$  применяются следующие экспериментальные приемы, позволяющие упростить уравнение (2.7):

а) понижение температуры газа до температуры стенки ( $T_g \approx T_0$ ); тогда единственным неизвестным является величина  $D_{ex}(T)$ ; с этой целью датчик надо располагать в послесвечении, достаточно далеко

от зоны разряда, чтобы энергия поступательных степеней свободы релаксировала при взаимодействии с холодными стенками реактора;

б) определение слагаемого  $\alpha(T_g)(T_g - T)$  независимым путем, например сравнением показаний двух термозондов — каталитического и некаталитического;

в) сравнение показаний единственного термозонда при условиях, когда активные частицы в газе имеются и когда они заведомо отсутствуют (при этом  $T_g$  остается постоянной).

Таким образом, если для термозондов, предназначенных для измерения температуры газа в разряде, необходимо доказывать отсутствие тепловыделения, обусловленного гетерогенными процессами, то для каталитических зондов необходимо доказывать несущественность нагрева, связанного с температурой газа в разряде. Экспериментальные подтверждения того, что дополнительные тепловые источники не влияют на измеряемую температуру зонда, в большинстве опубликованных работ отсутствуют.

**Схемы измерений.** Во многих случаях нельзя считать, что нагрев каталитического зонда полностью обусловлен процессами дезактивации возбужденных состояний частиц, а роль нагрева из-за температуры нейтрального газа пренебрежимо мала. Для учета нагрева нейтрального газа в разряде обычно применяют второй термозонд.

В наиболее простой схеме сравнивают установившиеся температуры двух термозондов, один из которых имеет каталитически активную, а другой — каталитически инертную поверхность. Роль термозонда выполняет термопара или термосопротивление. В качестве каталитически активных покрытий термозонда применяют золото, платину и ряд других металлов. Для опорного термозонда, имеющего покрытие из каталитически инертных материалов (различные стекла, полимеры), вероятность дезактивации намного ниже ( $\leq 10^{-4} \div 10^{-5}$ ) [2.29]. При наличии в разряде достаточной концентрации возбужденных частиц происходит дополнительное тепловыделение на поверхности каталитически активного термозонда, в результате чего он нагревается до более высокой температуры. При этом, однако, необходимо учитывать разные тепловые потери калориметров, обусловленные как разными материалами поверхности, так и разными их температурами.

**2.1.4. Плазмохимические процессы.** Работы, в которых стационарными методами исследуется тепловыделение экзотермических химических реакций между активными частицами, создаваемыми в разряде, и материалом, нанесенным на поверхность термозонда, многочисленны. В [2.30] по измеренному повышению температуры образца в разряде находили тепловую мощность, выделяющуюся на поверхности при травлении полиимидной пленки в химически активной плазме  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Была получена теплота реакции 250 кДж/г, т. е. при окислении 1 г пленки выделилась энергия 250 кДж. Однако указанный результат вызывает сомнение, поскольку разделение тепло-

вых источников не проведено. Найденное в данной работе значение теплоты реакции является, видимо, завышенным. Вся энергия, выделенная на поверхности, отнесена к действию единственного теплового источника — тепловыделению химической реакции. При этом не учитывается возможный вклад теплового источника, обусловленного нагревом газа в разряде и теплопроводностью газа ( $P \sim (\lambda/\delta)(T_g - T)$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа;  $\delta$  — толщина теплового пограничного слоя у поверхности). Отсутствует инертный калориметр сравнения (опорный калориметр), на поверхности которого химической реакции не происходит и с помощью которого можно определить вклад теплопроводности газа в интегральный тепловой поток.

## 2.2. Измерение теплового потока

Для вычисления теплового потока из неравновесной плазмы на поверхность требуется достаточно полное знание параметров разряда, а также характеристик переноса и релаксации энергии (в том числе энергии возбужденных уровней) при столкновении частиц с поверхностью. Поэтому интегральный тепловой поток из неравновесного разряда на поверхность обычно бывает проще измерить, чем вычислить. Однако идентификация механизмов теплопереноса, вносящих вклад в интегральный поток, связана со значительными трудностями.

**2.2.1. Методы измерения теплового потока.** Тепловой поток из плазмы на поверхность измеряют тремя способами: а) градиентным (по величине градиента температуры в тепловом сопротивлении); б) балансным (по величине отводимой или подводимой мощности, необходимой для поддержания постоянной температуры поверхности); в) по скорости нагревания образца. Эти способы широко применяют для измерения тепловых потоков на поверхность в разных областях техники. Ряд измерительных приборов и их метрологические характеристики описаны в обзоре [2.31].

**Градиентный метод.** Первый способ заключается в измерении разности температур  $\Delta T$  в двух точках теплового сопротивления, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\Delta x$ . Тогда тепловой поток равен  $P = \lambda S(\Delta T/\Delta x)$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала;  $S$  — площадь образца. Разность температур  $\Delta T$  возникает из-за того, что на одну поверхность падает, а с другой поверхности отводится тепловой поток  $P$ . Точка, расположенная ближе к поверхности, обращенной к разряду, имеет, очевидно, более высокую температуру. Вторую поверхность теплового сопротивления иногда с помощью теплопроводящего клея прикрепляют к термостату. При заданном тепловом потоке разность температур растет с увеличением расстояния между термопарами. Определяют составляющую теплового потока, направленную вдоль линии, соединяющей точки, в которых измеряют температуру. Тепловой поток в перпендикулярном направлении не приводит

к возникновению разности температур в этих точках и не измеряется. Роль теплового сопротивления выполняет тело с известными теплофизическими параметрами, имеющее форму пластины, стержня, цилиндрической трубки и т. д. Для стержня и трубки обычным является направление теплового потока вдоль оси.

Тепловой поток из разряда на поверхность теплового сопротивления в виде пластины определяют с помощью выражения  $P = \lambda S(\Delta T/h)$ , где  $h$  — толщина образца. Например, в тлеющем ВЧ-разряде в Ag при давлении 8 Па на подложке, по оценке авторов [2.32], рассеивается мощность 3 Вт/см<sup>2</sup>. При этом разность температур двух поверхностей стеклянной пластинки толщиной 1 мм, лежащей на водоохлаждаемом электроде, составляет 50 °С. Отсюда, задав значение коэффициента теплопроводности стекла  $\lambda \approx 0,01$  Вт/см · К, получаем плотность мощности теплового потока на поверхность  $D = P/S \approx 5$  Вт/см<sup>2</sup>, что несколько выше величины рассеиваемой мощности, приводимой авторами.

Другое устройство для измерения теплового потока из плазмы, основанное на рассматриваемом принципе, состоит из двух параллельных медных пластин, между которыми расположена короткая стальная трубка (тепловое сопротивление) с вмонтированными в нее термопарами [2.33]. Одна из пластин обращена к плазме, другая находится на термостатированном держателе. Измеряют разность температур двух термопар, расположенных на расстоянии  $\Delta x$  друг от друга вдоль теплового сопротивления. Предварительная калибровка показала, что тепловой поток и разность температур связаны линейной зависимостью в диапазоне от десятых долей Вт/см<sup>2</sup> до нескольких Вт/см<sup>2</sup> (при этом разность температур в точках измерения изменяется от 20 до 120 °С). Указанный диапазон плотностей теплового потока типичен для установок, в которых проводят нанесение на поверхность тонких металлических пленок.

Для измерения разности температур удобно соединить термопары последовательно, но навстречу друг другу, чтобы их ЭДС вычитались. При этом измеряется разность двух ЭДС, которая пропорциональна разности температур в двух точках. Дифференциальная схема из двух медь–константановых термопар получается при соединении двух медных электродов друг с другом и снятии сигнала с двух константановых электродов. При отсутствии температурного градиента сигнал с выхода такой измерительной цепи равен нулю. Для получения зависимости  $V(P)$  выходного сигнала от падающей мощности схему можно прокалибровать. Чувствительность датчика,  $dV/dP$ , имеет размерность В/Вт.

Постоянную времени датчика  $\tau$  характеризует произведение теплового сопротивления на теплоемкость ( $RC$ , где тепловое сопротивление  $R = \Delta T/P$ ;  $C$  — полная теплоемкость). Для датчика в форме плоской пластины  $R \approx h/\lambda S$ , а теплоемкость  $C = cphS$ . Здесь  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $c$  и  $\rho$  — удельная теплоемкость и плотность



материала;  $h$  и  $S$  — толщина и площадь пластины соответственно). Отсюда постоянная времени  $\tau \approx h^2 c \rho / \lambda = h^2 / \kappa$ , где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности материала.

Для измерения нестационарных тепловых потоков необходимо уменьшать расстояние  $\Delta x$  между термопарами (или толщину  $h$  теплового сопротивления в форме пластины), от величины которого зависит постоянная времени датчика. Характерное время  $\tau$  изменения теплового потока должно быть больше, чем время установления температурного профиля между точками измерения:  $\tau \gg (\Delta x)^2 / \kappa$ . Однако сближение термопар возможно лишь до тех пор, пока расстояние между ними немного превышает диаметр спая,  $\Delta x \gg d$ . В противоположном случае, когда расстояние сравнимо с диаметром, точность определения величины  $\Delta x$  становится недостаточной.

Тепловое сопротивление изготавливают также и в виде плоской слоистой структуры, состоящей из трех пластин монокристаллического кремния, склеенных эпоксидной смолой. В два зазора между пластинами вмонтированы термопары [2.34]. Структуру помещают на электрод, и регистрируют разность температур термопар. Иногда в таких структурах применяют тонкопленочные термопары, напыленные на поверхность [2.35]; при этом существенно снижается неопределенность расстояния  $\Delta x$  между ними.

Падение температуры на тепловом сопротивлении определяют и с помощью двух разных термочувствительных кристаллофосфоров, нанесенных на две поверхности прозрачной пластины (сапфир и т. п.), играющей роль теплового сопротивления [2.36]. Так, в [2.36] люминесценцию фосфоров возбуждали, облучая их одновременно ультрафиолетовым излучением одного источника. Температуру каждой поверхности определяли по особенностям спектра фотолюминесценции. Разные фосфоры нужны для того, чтобы различить их свечение по спектрам фотолюминесценции. С помощью такой структуры измеряли тепловые потоки до  $4 \text{ Вт/см}^2$ . Рассмотренный метод можно применять в тех случаях, когда свойства поверхности не влияют на скорость теплообмена.

**Балансный метод.** Второй способ основан на компенсации искомой мощности: измеряют подводимую или отводимую тепловую мощность; температуру поверхности при этом поддерживают постоянной.

Балансный метод применяют, например, для измерения тепловой мощности, выделяющейся на электродах и других элементах газоразрядных установок [2.37, 2.38]. Поверхность электрода охлаждают и поддерживают при постоянной температуре потоком протекающей внутри него жидкости. Измеряют температуру охлаждающей жидкости на входе ( $T_1$ ) и выходе ( $T_2$ ) исследуемого образца. По установившейся разности температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  находят тепловую мощность:  $P = c(dm/dt)\Delta T$ , где  $c$  — теплоемкость;  $dm/dt$  — массовый расход хладоносителя. Этот способ позволяет измерять стационарную тепловую мощность в диапазоне от нескольких ватт до нескольких киловатт. Повышение температуры жидкости на выходе электрода должно быть до-

статочным для регистрации, но не слишком большим (порядка  $10^\circ\text{C}$ ), чтобы температура поверхности электрода между точками входа и выхода охлаждающей жидкости существенно не изменялась.

Например, из ВЧ-разряда в смеси  $\text{SF}_6 + \text{Ar}$  при давлениях  $30 \div 100$  Па и вкладываемой в разряд мощности  $100 \div 450$  Вт на каждом из электродов планарного реактора выделяется тепловая мощность  $30 \div 120$  Вт [2.37]; на охлаждаемой мишени размером  $10 \times 10$  см<sup>2</sup> с углеродным или вольфрамовым покрытием при взаимодействии с замагниченной плазмой (концентрация электронов  $n_e \approx 3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, температура электронов  $\sim 15$  эВ) выделяется в разных режимах тепловая мощность от 40 до 150 Вт [2.38]. Время отклика на включение теплового потока авторы [2.38] не сообщают. Вероятно, оно составляет не менее  $100 \div 300$  с, если датчики температуры помещены в трубках непосредственно около образца, и существенно больше, если датчики помещены за пределами реактора. Для изучения кинетики нагревания поверхности данный метод не применяется.

Изотермическая калориметрия, в которой оба калориметра (активный и инертный) имеют одинаковую температуру, применяется для оценки концентрации возбужденных частиц в объеме и послесвечении проточного разряда по измеренной дополнительной тепловой мощности, передаваемой термозонду с каталитически активной поверхностью [2.39]. Каталитическая активность одного из зондов достигается нанесением пленочного покрытия из материала, на поверхности которого вероятность процесса дезактивации возбужденных частиц на несколько порядков выше, чем на поверхности стекла (серебра, никеля, платины и т.п.). Опорный термозонд помещают в разряд (давление  $1 \div 10$  Торр) и нагревают до некоторой температуры  $T_1$  (превышающей установившуюся температуру зонда в разряде) путем пропускания тока  $I$ . При этом в термозонде выделяется мощность  $P_1 = (I^2 R)_1$ , где  $R$  — электрическое сопротивление зонда. Затем нагревают до той же температуры термозонд с активной поверхностью. Для этого в разряде необходима другая электрическая мощность —  $P_2 = (I^2 R)_2$ . Измеренная разность мощностей  $\Delta P = P_2 - P_1$  обусловлена разной вероятностью дезактивации возбужденных состояний на активной и инертной поверхностях. Исходя из того, что энергия возбуждения полностью или частично передается термозонду, находят поток возбужденных частиц на поверхность. Однако этот вариант не всегда позволяет точно определить мощность, связанную с тепловыделением в гетерогенных процессах, поскольку каталитические свойства поверхности активного термозонда достигаются либо применением активных материалов, либо путем нанесения покрытий (тонких пленок) из активных материалов. Разные материалы поверхностей обладают разными излучательными свойствами, что приводит к разным тепловым потерям опорного и активного калориметров. Чтобы учесть разные тепловые потери двух калориметров, необходимо измерить температурные зависимости их радиационных потерь, чего обычно не делается.

Иногда вместо двух калориметров (активного и инертного) применяют один. При этом отличие двух тепловых режимов достигается тем, что в одном случае газовый поток содержит активные частицы, концентрацию которых необходимо оценить, а в другом — заведомо не содержит [2.2, 2.40]. Дополнительную мощность, передаваемую калориметру активными частицами, измеряют по уменьшению электрической мощности, необходимой для поддержания той же температуры калориметра, что и в отсутствие активных частиц в потоке.

Метод компенсации мощности применяли и для изучения взаимодействия ионного потока с поверхностью. Измерение теплового потока из разряда на вольфрамовую проволочку проводили следующим образом [2.41]. Определяемую по электрическому сопротивлению температуру проволочки диаметром 0,1 мм поддерживали постоянным током. При этом температура проволочки была, очевидно, выше комнатной. При включении разряда происходил дополнительный нагрев проволочки под действием ионной бомбардировки, и ее температура начинала увеличиваться. Поэтому для поддержания первоначальной температуры требовалось снизить ток нагрева. Изменение мощности  $I^2R$  в точности равно мощности ионной бомбардировки. Рассмотренный способ позволяет регистрировать изменение мощности на 1 мкВт.

**Метод определения начальной скорости нагрева.** Третий способ состоит в регистрации зависимости температуры калориметра от времени  $T(t)$  после зажигания разряда [2.42–2.44]. Если исследуемый плоский калориметр можно считать тонким (т.е. в каждый момент разность температур двух поверхностей пренебрежимо мала), то по наклону зависимости  $T(t)$  можно определить скорость нагревания  $dT/dt$  непосредственно после зажигания разряда и тепловую мощность, нагревающую образец:  $P = cm(dT/dt)$ . Непосредственно после зажигания (при  $t \approx 0$ ) температура калориметра мало отличается от температуры стенок и держателя. Поэтому отсутствуют (или пренебрежимо малы) тепловые потери термозонда, а мощность, нагревающая термозонд, практически точно равна мощности, передаваемой из разряда. По мере увеличения температуры калориметра заметную роль начинает играть теплоотвод. Поэтому мощность, измеряемая по скорости нагревания, и мощность, передаваемая калориметру из разряда, все больше отличаются друг от друга.

Время установления температуры монокристалла кремния в разряде составляет  $\sim 100$  с. Постоянная времени выравнивания температуры по толщине образца определяется выражением  $\tau = h^2/\pi^2\kappa$ , где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности материала. Для кристалла кремния ( $\kappa \approx 1$  см<sup>2</sup>/с) толщиной 0,5 мм получаем  $\tau \approx 2,5$  мс. Поэтому температуры обеих поверхностей кристалла практически равны в течение всего времени нагревания в разряде пониженного (0,1 ÷ 10 Торр) и низкого (0,1 ÷ 100 мТорр) давления.

По наклону зависимости  $T(t)$  после зажигания разряда в аргоне при давлении в реакторе 8 Па получены значения скоростей нагрева

монокристалла кремния диаметром 76 мм и толщиной  $h \approx 0,5$  мм (масса 5,25 г), лежащего на ВЧ-электроде,  $dT/dt = 0,5 \div 5$  К/с. Отсюда мощность, нагревающая пластину,  $P = 1,9 \div 19$  Вт (в разряд вкладывается мощность  $< 100$  Вт) [2.43].

Примененный в [2.45] плоский термозонд предназначен для определения теплового потока градиентным способом, но по причинам, не сообщенным авторами, измерение проводят по начальной скорости нагрева. Термозонд выполнен в виде структуры, состоящей из трех монокристаллов кремния диаметром 10 см, склеенных эпоксидной смолой; термопары помещены с обеих сторон среднего кристалла. Толщина кристаллов равна приблизительно 0,5 мм. Теплоемкость структуры составляет 57 Дж/К. Вероятно, тепловое сопротивление монокристалла кремния мало и разность температур между двумя разделенными им термопарами недостаточна для измерения. Действительно, при тепловом потоке на поверхность  $P = 10$  Вт разность температур на толщине монокристалла  $\Delta T = RP = hP/\lambda S \approx 4 \cdot 10^{-3}$  К. Сложная конструкция термозонда в данном случае оказалась излишней, поскольку многослойный термозонд фактически предназначен для измерения градиентным способом лишь достаточно больших тепловых потоков, намного превышающих те, которые имеются в реакторе. Например, для получения  $\Delta T \geq 1$  К необходим тепловой поток  $P \geq 2$  кВт. Работоспособность датчика можно обеспечить, если на место среднего кристалла поместить пластину плавящего кварца той же толщины, теплопроводность которого при 300 К в 115 раз ниже, чем кремния. При том же тепловом потоке можно достигнуть разности температур  $\Delta T \approx 0,5$  К. Начальная скорость нагревания термозонда, лежащего на электроде диаметром 10 см, измерена в ВЧ-разрядах в Ag и CF<sub>4</sub> при давлениях от 7 до 50 Па и вкладываемой мощности от 20 до 80 Вт. Скорость нагревания при  $t \approx 0$  заключена в интервале от  $10^{-3}$  до  $8,5 \cdot 10^{-3}$  К/с. Вычисленные значения мощности, передаваемой из разряда, лежат в интервале от 60 до 490 мВт. Таким образом, по мнению авторов на поверхность кристалла кремния, лежащего на ВЧ-электроде, передается очень малая мощность, составляющая малую долю (от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$ ) мощности, вкладываемой в разряд. Неясно, где выделяется основная часть мощности, составляющая примерно 99,5%. Одна из причин расхождений в балансе мощности состоит в неверных вычислениях: данные по скоростям нагревания, приведенные авторами в таблице, более чем на порядок отличаются от скоростей нагревания, которые получаются при обработке приведенных в статье графиков  $T(t)$  для нагрева термозонда в плазме CF<sub>4</sub> при давлении 13 Па и вкладываемой мощности 40 Вт, а также в плазме Ag при давлении 47 Па и вкладываемой мощности 20 Вт. Для этих случаев получаем скорости нагрева  $dT/dt \approx 0,07$  К/с (в плазме CF<sub>4</sub>) и  $dT/dt \approx 0,02$  К/с (в плазме Ag), тогда как в статье приведены в 20 раз меньшие значения:  $3,8 \cdot 10^{-3}$  К/с и  $1,1 \cdot 10^{-3}$  К/с соответственно. Однако и после исправления оказывается, что более  $90 \div 95\%$  мощности,

вкладываемой в разряд, где-то теряется и не передается на поверхность электрода. Вероятно, разряд существует не только в межэлектродном пространстве, но и за электродами. При этом в межэлектродном пространстве поглощается лишь небольшая доля мощности (такая геометрия ВЧ-разряда наблюдалась в [2.46]; при этом мощность, нагревающая пластину, лежащую на электроде, составляла менее 2,5% от мощности, вкладываемой в разряд). Дополнительная мощность, нагревающая термозонд, должна выделяться на поверхности в ходе химической реакции между атомами фтора и монокристаллом кремния в плазме  $\text{CF}_4$ . Сравнение скоростей нагрева при одинаковых параметрах разряда для случаев, в одном из которых травление кристалла происходит, а в другом отсутствует, в работе [2.45] не проведено.

В работах [2.44, 2.47] основным элементом термозонда для изучения тепловых потоков из плазмы при давлении порядка 1 Па являлась медная пластинка диаметром 34 мм и толщиной 0,2 мм, теплоемкость которой составляла 0,6 Дж/К. Иногда применялись пластинки других размеров или изготовленные из другого металла. Регистрировалась зависимость  $T(t)$  и при  $t \approx 0$  определялась величина  $dT/dt$ . Датчик позволял регистрировать тепловой поток порядка 1 мВт. Кроме того, на термозонд подавали электрический потенциал относительно других элементов реактора; при этом изменялись потоки заряженных частиц на поверхность и передаваемая тепловая мощность.

Тепловой поток из плазмы находили по времени нагревания теплоизолированного монокристалла кремния до заданной температуры, достижение которой определяли с помощью термочувствительных красителей, нанесенных на поверхность [2.48]. Были измерены потоки в различных установках плазмохимического травления при давлении газа 1 Па. Они составили от 0,07 до 0,7 Вт/см<sup>2</sup>. В установке с магнетронным источником плазмы (разряд в скрещенных электрическом и магнитном полях) плотность мощности, передаваемой на поверхность, оказалась пропорциональной вкладываемой мощности  $P$ ; она составила на потенциальном электроде  $D[\text{Вт}/\text{см}^2] = 0,165P[\text{кВт}]$ , а на заземленном электроде  $D = 0,055P$ .

**2.2.2. Учет тепловых потерь калориметра.** В большинстве случаев калориметр не удастся термически изолировать от элементов реактора. Поэтому необходимо учитывать влияние тепловых потерь, уменьшающих скорость нагревания калориметра под действием тепловых потоков из разряда. В ряде работ [2.42, 2.44, 2.47, 2.49, 2.50] интегральные тепловые потери калориметра в разряде определяют по скорости остывания образца после выключения разряда. Для нахождения действительной тепловой мощности  $P$ , передаваемой из разряда на поверхность, используется выражение

$$P = Mc[(dT/dt)_h + |(dT/dt)_c|], \quad (2.8)$$

где  $M$  — масса образца;  $c$  — удельная теплоемкость; индексы « $h$ » и « $c$ » обозначают нагрев и остывание. Первое слагаемое в (2.8) находят по кинетике нагревания образца после зажигания разряда, второе — по кинетике остывания после его выключения (путем построения касательной к зависимости  $T(t)$  при той же температуре образца, при которой находили скорость нагревания в разряде).

Используемый прием основан на предположении о том, что тепловые потери калориметра в разряде тождественны потерям после выключения разряда. Это справедливо только тогда, когда при нагревании в разряде и остывании после его выключения действуют одни и те же механизмы теплоотвода, зависящие только от температуры образца. Температурные зависимости радиационного теплоотвода, а также теплоотвода в держатель через контакты не меняются от того, присутствует или отсутствует разряд в реакторе. При низких давлениях в реакторе практически весь теплоотвод обусловлен действием этих механизмов, а влияние теплопроводности газа в реакторе на теплообмен пренебрежимо мало. Поэтому данный прием позволяет правильно найти величину  $Q$  при низких давлениях ( $p < 1$  Па).

При давлениях порядка 100 Па (и выше) основную роль в теплообмене может играть нейтральный газ, причем в разряде газ имеет

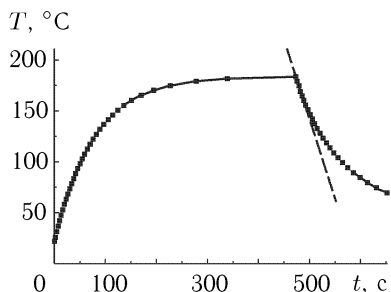


Рис. 2.8. Температура кремниевого калориметра в кислородном ВЧ-разряде ( $t \leq 475$  с) и после выключения разряда ( $t \geq 475$  с). Давление — 40 Па; вкладываемая мощность — 80 Вт. Температура газа  $T_g$ : в разряде  $T_g \approx 190^\circ\text{C}$ , в реакторе через 0,1 с после выключения разряда  $T_g \approx 30^\circ\text{C}$

температуру  $500 \div 800$  К и нагревает поверхность, а после выключения разряда быстро (за время порядка 100 мс) остывает до температуры стенок ( $\approx 300$  К) и охлаждает поверхность образца. Поэтому при нагревании в разряде и остывании в газе тепловые потери при одинаковых температурах калориметра различны и применение данного приема для нахождения теплового потока из разряда приведет к существенной ошибке, состоящей в завышении искомой мощности в несколько раз по сравнению с ее действительным значением.

На рис. 2.8 показана зависимость  $T(t)$  для кремниевого калориметра толщиной 0,48 мм после зажигания и выключения разряда

в кислороде при давлении 40 Па. Проводя касательную к кривой в точке  $t \approx 475$  с, совпадающей с моментом выключения разряда, находим  $dT/dt = 1,56$  К/с и плотность мощности, теряемой калориметром непосредственно после выключения,  $D = 0,124$  Вт/см<sup>2</sup>. То же самое можно сделать и для других моментов времени. Однако в данном слу-

чае нельзя считать, что мощность тепловых потерь перед выключением разряда близка к мощности тепловых потерь после его выключения. Перед выключением разряда калориметр нагрет до  $184^\circ\text{C}$ , а температура газа ( $T_g \approx 190^\circ\text{C}$ ) в разряде значительно отличается от температуры газа в реакторе после выключения разряда ( $T_g \approx 30^\circ\text{C}$ ). На стадии нагрева вплоть до момента выключения тепловые потери отсутствуют, поскольку при низких температурах калориметра ( $T < 150 \div 200^\circ\text{C}$ ) радиационный теплообмен пренебрежимо мал, а газ имеет более высокую температуру, чем кристалл, и не охлаждает, а нагревает его. Стационарная температура, достигаемая калориметром при  $t \rightarrow \infty$  в отсутствие тепловых потерь, равна температуре газа. Поэтому значение  $D = 0,124 \text{ Вт/см}^2$ , полученное по скорости остывания от  $T \approx 184^\circ\text{C}$ , никак не связано с тепловыми потерями калориметра в установившемся температурном режиме в разряде при той же температуре. Таким образом, при определении тепловых потерь калориметра в разряде по скорости его охлаждения после выключения возникает ошибка: найденная в каждый момент времени с помощью касательных к кривой  $T(t)$  температурная зависимость мощности тепловых потерь  $D(T)$  относится только к режиму остывания и пользоваться выражением (2.8) в данном случае нельзя.

#### Экстраполяционное определение начальной скорости нагрева.

После зажигания разряда в цилиндрическом реакторе при давлении порядка 1 Торр температура калориметра в объемной плазме изменяется следующим образом:

$$dT/dt = [(T_{\max} - T_0)/\tau] \exp(-t/\tau). \quad (2.9)$$

При  $t \ll \tau$  имеем  $dT/dt \approx [(T_{\max} - T_0)/\tau][1 - (t/\tau)]$ , и непосредственно после зажигания разряда ( $t \approx 0$ ) получаем скорость нагревания  $dT/dt \approx [(T_{\max} - T_0)/\tau]$ . На рисунках 2.9 и 2.10 показаны участки

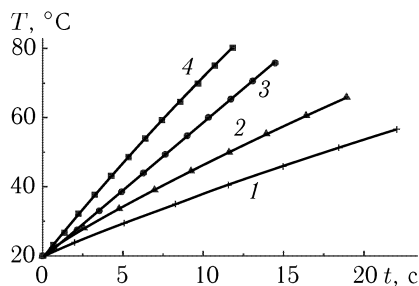


Рис. 2.9. Зависимость температуры монокристалла кремния от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 85 (1), 140 (2), 200 (3) и 300 (4). Размер кристалла —  $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ , толщина — 0,47 мм

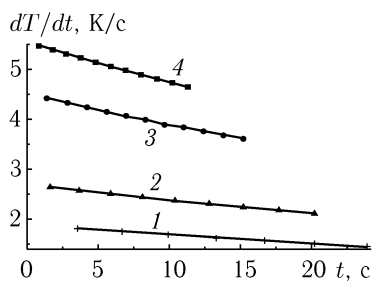


Рис. 2.10. Зависимость скорости нагревания монокристалла кремния от времени после зажигания разряда. Вкладываемая мощность [Вт]: 85 (1), 140 (2), 200 (3) и 300 (4)

зависимостей  $T(t)$  и  $dT/dt$  при малых  $t$ . Для определения скорости нагревания надо регистрировать  $T(t)$  в течение конечного времени; при этом наклон зависимости не остается постоянным, а уменьшается по разным причинам. Если уменьшение  $dT/dt$  обусловлено тепловыми потерями калориметра, необходимо вводить поправку на теплоотвод.

Можно находить искомую мощность иначе: для нахождения скорости нагрева в момент включения разряда достаточно экстраполировать линейные зависимости от времени (рис. 2.10) на момент  $t = 0$ . В данном случае уменьшение наклона связано не с тепловыми потерями калориметра: падающая температурная зависимость скорости нагревания обусловлена особенностью механизма теплообмена (см. гл. 5). Однако этот прием пригоден и в случае, когда  $dT/dt$  уменьшается во времени из-за тепловых потерь. Метод экстраполяции удобен, поскольку позволяет исключить невоспроизводимость, обусловленную переходными процессами (с длительностью до нескольких секунд) в реакторе после зажигания разряда. К таким процессам относятся, например, небольшой дрейф вкладываемой мощности, связанный с изменением согласования ВЧ-генератора с реактором, изменение состава газа вследствие активированной десорбции со стенок реактора и последующей откачки частиц и т. д.

**Импульсный тепловой поток.** Особенности измерений тепловых потоков из импульсных разрядов с не слишком большим энерговкладом состоят в том, что для них обычны дефицит энергии и недостаточное временное разрешение импульсных тепловых приемников. При измерениях интегральной энергии импульсной плазмы определяют повышение температуры  $\Delta T$  термозонда. При этом поглощенная энергия определяется как  $Q = ct\Delta T$ . В качестве термозонда применяют тонкую металлическую фольгу. Для увеличения  $\Delta T$  и уменьшения времени нагрева выбирают фольгу с возможно меньшей теплоемкостью (характеристикой последней является произведение  $c\rho h$ , где  $c$  — удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность,  $h$  — толщина фольги). В [2.51] с помощью платиновой фольги толщиной 6 мкм измерялись поток энергии на стенку одного из первых токамаков, а также кинетическая энергия плазменного сгустка, получаемого с помощью плазменной пушки. В обоих случаях проблемой является правильная оценка доли энергии, отразившейся от поверхности фольги и поэтому не принимающей участия в ее нагреве. В некоторых случаях считают, что на нагревание калориметра идет лишь 20% энергии, падающей из плазмы на поверхность [2.52]. Недостаток метода заключается в отсутствии возможности экспериментального разделения интегрального потока на составляющие, обусловленные переносом энергии заряженных частиц, нейтральных частиц и излучения.

**2.2.3. Основные результаты. Взаимодействие ионов с поверхностью.** Результаты исследований тепловых потоков из плазмы низкого давления на проводящую поверхность обобщены в обзоре [2.53].



Поскольку мощность, передаваемая на поверхность, не зависит от температуры последней, для проведения вычислений достаточно зарегистрировать скорость нагревания  $dT/dt$  термозонда непосредственно после зажигания разряда. Модели приэлектродного слоя позволяют достаточно надежно вычислить плотность ионного и электронного потока из разряда на поверхность. Если коэффициент аккомодации энергии иона при столкновении с поверхностью известен, можно определить тепловой поток. В тех случаях, когда время пролета иона через приэлектродный слой меньше периода поля и функция распределения энергии ионов, падающих на поверхность, не слишком уширена, можно с высокой точностью прогнозировать тепловой поток. Если время пролета ионом приэлектродного слоя велико, функция распределения существенно уширяется и средняя энергия иона становится меньше, чем квазистатическая разность потенциалов плазмы и электрода. При этом точно вычислить тепловой поток труднее.

В тех случаях, когда одновременно с потоком заряженных частиц действуют другие механизмы теплопереноса, разделение их вкладов на основе экспериментальных данных представляет сложную проблему. Как правило, эксперимент не дает информации для обоснованного разделения интегральной тепловой мощности на составляющие. Типичным случаем является нанесение пленок на подложку путем ионного распыления мишеней [2.47], при котором поверхность нагревается за счет конденсации атомов и ионной бомбардировки.

**Каталитические процессы.** Для получения надежных результатов при измерении тепловых потоков практически всегда необходимы дополнительные исследования, которых обычно не проводят. Например, в [2.19] мощность каталитического тепловыделения  $P$ , передаваемую на поверхность калориметра при давлениях  $20 \div 100$  Па, находили следующим образом: когда никелевый калориметр достигал установившейся температуры, т. е. температуры, при которой  $(dT/dt)_h \approx 0$  ( $190 \div 220^\circ\text{C}$ ), разряд выключали, определяли скорость уменьшения температуры  $(dT/dt)_c$  и считали, что искомая мощность  $P$  в разряде равна мощности потерь в газе —  $Mc|(dT/dt)_c|$ . Ту же процедуру применяли при изучении рекомбинации на поверхности стали атомов водорода при давлениях  $40 \div 270$  Па и кислорода при давлениях  $10 \div 100$  Па [2.17, 2.18]. В данном случае необходимо доказательство того, что температура газа в реакторе во время горения разряда близка к температуре стенок, т. е. газ является холодным и не нагревает, а охлаждает калориметр. Авторы полагают, что весь тепловой поток на поверхность обусловлен рекомбинацией атомов, и с помощью найденной мощности  $P$  вычисляют концентрацию атомов в разряде. Поскольку температуру газа в работе не измеряли, результаты по концентрации атомов кислорода в реакторе, полученные калориметрическим методом, вызывают сомнение из-за возможной нетождественности механизмов теплоотвода при нагревании и остывании калориметра. Если температура газа в реакторе существенно выше температуры

стенок, нагрев калориметра обусловлен не только тепловыделением при рекомбинации атомов, но и теплопроводностью газа. Считая, что все тепловыделение обусловлено рекомбинацией атомов на поверхности термозонда, авторы получали завышенные их концентрации. Учет нагрева калориметра нейтральным газом приведет, очевидно, к уменьшению вычисленной концентрации атомов.

### 2.3. Нестационарные измерения: результаты и проблемы

В ряде экспериментов регистрируют нестационарную температуру  $T(t)$  термозонда от момента зажигания разряда до установления температуры, а также после выключения разряда. Нестационарная температура позволяет определить некоторые количественные параметры, характеризующие нагревание или остывание термозонда: скорость нагревания  $dT/dt$  (или передаваемую мощность  $P = cm dT/dt$ ) непосредственно после зажигания разряда (т. е. при  $t \approx 0$ ), постоянную времени  $\tau$  установления температуры и установившееся значение  $T_{\max}$ .

Зная зависимость  $T(t)$ , можно найти мощность, нагревающую термозонд в любой момент времени. При  $t = 0$  температура термозонда не отличается от температуры держателя и стенок, поэтому тепловые потери отсутствуют и скорость нагревания определяется тепловым потоком из разряда. По мере нагревания увеличивается (из-за влияния теплоотвода) отличие между мощностью, нагревающей термозонд, и мощностью, передаваемой из разряда: на нагревание идет все меньшая часть передаваемой мощности. В пределе  $t \rightarrow \infty$  (при установившейся температуре) мощность, нагревающая термозонд, равна нулю, хотя тепловой поток из разряда имеет ненулевое значение и точно совпадает с тепловым потоком, отводимым от зонда посредством нескольких механизмов (тепловое излучение, теплопроводность газа, теплоотвод в держатель зонда). Таким образом, для определения мощности, передаваемой в любой момент из разряда на поверхность, необходимо найти мощность, нагревающую калориметр, а также мощность теплоотвода в тот же момент времени. Практически поступают следующим образом: потери определяют экспериментально не в тот же момент времени при нагревании, а при той же температуре кристалла при его остывании после выключения разряда [2.42, 2.54]. Из рис. 2.11 видно, что данное предположение состоит в равенстве тепловых потерь в моменты времени  $t_1$  и  $t_4$ ,  $t_2$  и  $t_3$ . Это предположение выполняется при низких давлениях для образца на термостатированном держателе. В общем случае оно неверно, поэтому в каждом случае требуется анализ тепловых стоков, охлаждающих образец в разряде и после его выключения. В частности, для условий, в которых получена зависимость  $T(t)$ , показанная на рис. 2.11, нагревание происходит в отсутствие тепловых стоков: образец находится в объеме разряда, со всех

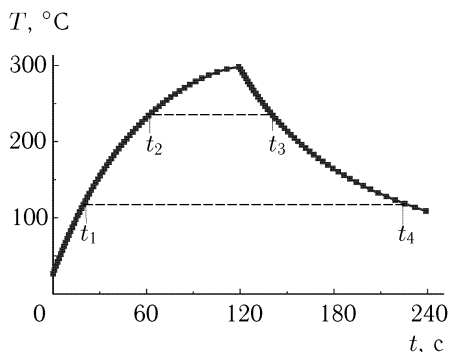


Рис. 2.11. Нахождение тепловых потерь при нагревании калориметра. Считается, что тепловые потери одинаковы при нагревании и остывании калориметра, если при этом одинаковы его температуры. Чтобы найти потери в момент  $t_1$ , определяют скорость остывания  $dT/dt$  в момент  $t_4$ ; для нахождения потерь в момент  $t_2$  определяют скорость остывания в момент  $t_3$ . При  $t = 0$  тепловые потери отсутствуют

сторон окружен плазмой, температура нейтрального газа выше температуры кристалла, тепловое излучение при  $T \leq 250$  °C практически отсутствует. После выключения разряда газ быстро (за доли секунды) охлаждается до температуры стенок, и образец остывает в холодном газе. Таким образом, тепловые потери образца при нагревании и остывании существенно различны.

При не слишком высоких температурах, когда тепловое излучение не играет роли в тепловом балансе кристалла, лежащего на термостатированном электроде, основным каналом теплоотвода являются теплопроводность газа в зазоре и точечные контакты, а уравнение теплового баланса имеет вид [2.43]

$$cph(dT/dt) = D - \alpha(T - T_0), \quad (2.10)$$

где  $D$  — плотность мощности, передаваемой из разряда;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи через зазор между кристаллом и держателем;  $T_0$  — температура держателя.

Полагая значение  $D$  постоянным, можно определить кинетику нагревания кристалла:

$$T(t) = T_0 + (D/\alpha)[1 - \exp(-\alpha t/cph)]. \quad (2.11)$$

Кинетику остывания нагретого кристалла после выключения разряда можно найти, положив в уравнении (2.10)  $D = 0$ . Получаем

$$T(t) = T_0 + (T_1 - T_0)[1 - \exp(-\alpha t/cph)], \quad (2.12)$$

где  $T_1$  — температура кристалла в момент выключения разряда.

Влияние теплоотвода через зазор проявляется дважды: от коэффициента теплоотдачи зависит как величина постоянной времени нагревания и остывания ( $\tau = cph/\alpha$ ), так и значение установившейся при нагревании температуры ( $T_{\max} = T_0 + (D/\alpha)$ ).

По начальной скорости нагрева кристалла толщиной 0,5 мм, лежащего на электроде, после зажигания разряда в аргоне при давлении 8 Па и вкладываемой ВЧ-мощности 42 Вт авторы [2.43] определили

величину  $D$ , а по начальной скорости остывания нагретого кристалла после выключения разряда — величину  $\alpha$ . При подстановке найденных значений в уравнения (2.11) и (2.12) получено совпадение экспериментальных и расчетных кривых  $T(t)$  для давлений гелия в зазоре между кристаллом и держателем 40, 500 и 650 Па, при которых  $\alpha$  принимает значения  $8,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,08 \cdot 10^{-3}$  и  $1,22 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> · К соответственно. Построив зависимость  $\alpha(p)$ , экстраполируем ее на нулевое давление и получаем коэффициент теплоотдачи, обусловленный тремя точечными контактами:  $\alpha_0 = 8,2 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К. Температура нагретого кристалла в момент выключения разряда в этих случаях составляла 88, 97 и 119 °С, что позволило не учитывать теплоотвода излучением. При увеличении вкладываемой в разряд мощности растет установившаяся температура кристалла. Последнее продемонстрировано экспериментально в аргоновом разряде при давлении 8 Па.

В [2.55] по зарегистрированным зависимостям  $T(t)$ , которые описываются уравнением  $T(t) = T_{\max} - (T_{\max} - T_0) \exp(-t/\tau)$ , определены постоянные времени  $\tau$  нагревания стеклянной пластинки ( $51 \times 51 \times 1,25$  мм) в плазме кислорода, азота и воздуха в цилиндрическом реакторе большого объема (диаметр — 31,5 см; длина — 46 см) при давлении  $\sim 100$  Па. При увеличении вкладываемой мощности от 200 до 600 Вт постоянная времени нагрева уменьшается от 750 до 500 с. Показано, что  $T_{\max}$  линейно увеличивается с вкладываемой мощностью от 80 до 180 °С. Величина, обратная постоянной времени ( $1/\tau$ ), также линейно растет с вкладываемой мощностью от  $1,3 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> до  $2 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Смысл корреляции между  $T_{\max}$  и  $1/\tau$  будет обсуждаться в гл. 5.

В [2.56] проведена регистрация зависимостей  $T(t)$  в аргоновой плазме при давлении  $6,6 \div 26,6$  Па для кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) с размерами  $20 \times 4 \times 2,5$  мм<sup>3</sup>, лежащего на ВЧ-электрореде диаметром 12 см. При разных давлениях газа определены постоянные времени нагрева  $\tau = c\rho h/\alpha$ , связанные с эффективностью теплоотвода от кристалла в охлаждаемый электрод. Показано, что коэффициент теплоотдачи не зависит от вкладываемой мощности, но растет с давлением.

В [2.57] зарегистрированы зависимости  $T(t)$  для кремниевой пластинки, облучаемой ионным пучком (водород, аргон, азот) при энергиях  $0,3 \div 1$  кэВ и токе пучка  $0,4 \div 5,5$  мА/см<sup>2</sup> при давлении газа  $4 \times 10^{-4}$  Торр. Размер пластинки —  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>, толщина — 0,38 мм. Плотность тока существенно неоднородна по сечению пучка (например, для водородного пучка при 1 кэВ она изменяется от 0,4 мА/см<sup>2</sup> на краю пластинки до 2,8 мА/см<sup>2</sup> в центре). Температура при разных энергиях ионов повышается на  $100 \div 600$  °С при отсутствии хорошего теплового контакта и на  $5 \div 150$  °С при контакте из жидкого GaSn. Температуру измеряют термопарой, присоединенной к пластине с помощью индия. При 156 °С индий плавится; на всех зависимостях  $T(t)$  это проявляется в уменьшении скорости нагревания. Кинетику остывания после выключе-

чения пучка не регистрировали, поэтому нельзя определить тепловые потери кристалла и температурную зависимость мощности, передаваемой ионным пучком на поверхность. В отсутствие данных о тепловых потерях информативен только наклон кривой при  $t \approx 0$ , когда нет потерь и поток из разряда точно определяется величиной  $dT/dt$ . В измерении температуры заметны погрешности, поскольку уменьшение скорости нагрева, связанное с плавлением индия, наблюдается иногда при температурах, меньших  $156^\circ\text{C}$ . Кроме того, крепление термодпары индием является большой дополнительной теплоемкостью. При этом также изменяется излучательная способность образца. Таким образом, стремление обеспечить надежный тепловой контакт приводит к снижению точности измерения температуры.

В [2.58] нестационарную температуру монокристалла кремния в плазме азота при давлении 0,13 Па измеряли с целью проверки эффективности охлаждения тыльной поверхности кристалла, лежащего на плоском электроде, потоком гелия, напускаемого в зазор между кристаллом и держателем при разных давлениях (от 0,3 до 10 Торр). По результатам измерения нестационарной температуры кристалла в плазме хлора при давлении 0,15 Па и сравнения ее с температурой в плазме азота сделан вывод о том, что тепловой эффект реакции травления кремния и рекомбинации атомов Cl на его поверхности пренебрежимо мал по сравнению с энергией, передаваемой на поверхность заряженными частицами. Однако в данной работе не применялся каталитически и химически инертный образец сравнения, с помощью которого выделяют тепловой источник, связанный с протеканием химической реакции. Поэтому сделанный в ней вывод не является обоснованным.

В [2.54] тепловой поток из плазмы на электрод определен с помощью экспериментально измеренных температурных зависимостей скорости нагрева после зажигания и скорости остывания после выключения разряда. На основании экспериментов в плазме аргона и кислорода при разных давлениях газа ( $1 \div 13$  Па) сделан вывод о том, что тепловой поток  $D$  из плазмы не зависит от времени и температуры. Последнее означает, что в отсутствие теплоотвода образец нагревается с постоянной во времени скоростью:  $dT/dt = D/cph$ . Подтверждение этого важного результата в статье отсутствует, поскольку зависимости  $D(T)$  не приведены. Обработка приведенных в статье графиков  $T(t)$  (рис. 2.12), полученных при нагревании и остывании кристалла методом, применяемым в сканирующей калориметрии [2.58], дает близкие наклоны температурных зависимостей  $dT/dt$ : при нагревании  $d(dT/dt)/dT = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , при остывании  $d(dT/dt)/dT = 1,31 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (рис. 2.13). Постоянная времени нагрева составляет 79 с, остывания — 76 с. Графики  $T(t)$  для нагревания и остывания получены в разных экспериментах: максимальная температура при нагревании кристалла составляет примерно  $130^\circ\text{C}$ , а температура в начале остывания (в момент выключения разряда) —  $190^\circ\text{C}$ . Автор [2.54] считает,

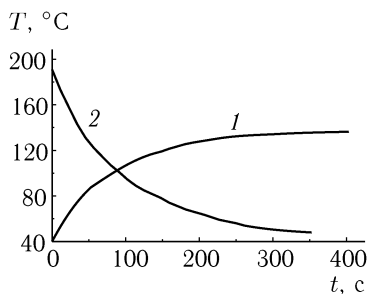


Рис. 2.12. Зависимость температуры кристалла от времени после зажигания (1) и выключения (2) разряда в аргоне при давлении 6,5 Па. Кривые получены в разных экспериментах

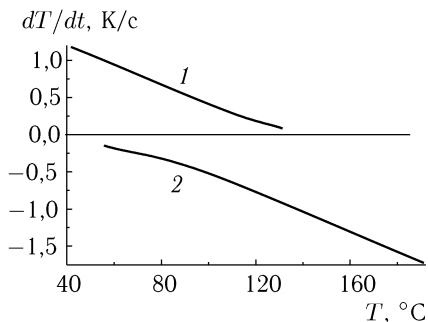


Рис. 2.13. Температурные зависимости скорости нагрева (1) после зажигания разряда и скорости остывания (2) после выключения разряда в аргоне при давлении 6,5 Па

что основную роль в теплопереносе играют ионы, а вклад нейтральных частиц пренебрежимо мал. Для разряда в кислороде при давлении 6,5 Па и вкладываемой мощности 1 кВт плотность ионного тока на потенциальном электроде составляет 0,1 мА/см<sup>2</sup> при средней энергии падающих ионов  $\varepsilon \approx 480$  эВ. Отсюда получаем, что при полной аккомодации кинетической энергии ионов мощность, передаваемая на поверхность, составляет примерно 50 мВт/см<sup>2</sup>. По наклону экспериментальной зависимости  $T(t)$  при  $t \approx 0$  находим величину  $cph(dT/dt) \approx 80$  мВт/см<sup>2</sup>. Плотность потока нейтральных частиц из разряда на поверхность ( $\Gamma_g \approx 5 \cdot 10^{19}$  с<sup>-1</sup> · см<sup>-2</sup>) примерно на 5 порядков больше плотности потока ионов ( $\Gamma_i \approx 6 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup> · см<sup>-2</sup>), поэтому тепловой поток, переносимый нейтральными частицами, может быть пренебрежимо малым, если низка температура газа в разряде и энергия, переносимая каждой нейтральной частицей на поверхность, пренебрежимо мала по сравнению с произведением энергии иона на отношение потоков  $\varepsilon(\Gamma_i/\Gamma_g) \approx 0,006$  эВ. Столь низкое значение передаваемой энергии возможно лишь тогда, когда температура газа в разряде близка к температуре стенок реактора. Оценка мощности, передаваемой на поверхность нейтральными частицами, в предположении о континуальном режиме теплообмена газа с поверхностью и температуре газа в межэлектродном зазоре  $T_g = 500$  К дает величину  $D = 20$  мВт/см<sup>2</sup>, которая не является пренебрежимо малой. Экспериментальная проверка предположения о несущественной роли нейтральных частиц в теплообмене, требующая разделения вкладов разных тепловых источников, представляется довольно сложной, хотя и возможной (например, в [2.60] проведено измерение профиля температуры нейтрального газа вблизи пластины).

На рис. 2.14 показаны полученные в [2.61] зависимости  $T(t)$  для реактора с СВЧ-возбуждением разряда при низких давлениях,

не превышающих 0,3 Па, при постоянном уровне СВЧ-мощности (740 Вт) и разных уровнях вкладываемой ВЧ-мощности смещения (от 0,05 до 0,15 Вт/см<sup>2</sup>). За 8 мин температура повышается от 300 до 370 ÷ 470 К. Авторы считают, что значения ВЧ-мощности смещения равны тепловой мощности, которая передается из разряда на поверхность. В данном случае тепловой поток на поверхность кристалла можно найти экспериментально, не прибегая к предположениям, по наклону кривых  $T(t)$  после зажигания разряда. Полученные таким образом значения тепловой мощности, нагревающей кристалл, на 50–60 % ниже, чем значения мощности ВЧ-смещения.

В [2.62] получены экспериментальные зависимости  $T(t)$  в СВЧ-разряде низкого давления при травлении кристалла InP в плазме  $Cl_2 + Ag$  при разных уровнях СВЧ- и ВЧ-мощности. Влияние теплового эффекта плазмохимической реакции на кинетику нагревания не выявлялось, поскольку не применялся инертный образец, на поверхности которого действуют те же тепловые источники, но отсутствуют химическая реакция и сопутствующее ей тепловыделение. Зависимость  $T(t)$  выходит на установившееся значение температуры, самоускорение нагрева отсутствует, хотя ускорение реакции при нагревании отчетливо наблюдается. Причина, видимо, заключается в том, что реакция травления идет на малой доле поверхности образца (основная часть поверхности кристалла закрыта защитной маской) и экзотермический эффект не влияет заметным образом на кинетику нагрева.

Инертный образец сравнения отсутствует и в работе по определению мощности каталитического тепловыделения при рекомбинации атомов водорода на поверхности никеля [2.63]. Водородную плазму создают в стеклянном реакторе с помощью индукционного ВЧ-разряда. Чтобы не учитывать вклады других тепловых источников, активный термозонд помещают внутри боковой тонкой трубки (внутренний диаметр — 5 мм; длина — 60 мм), одним концом соединенной с реактором. Термозонд расположен у конца трубки, удаленного от разряда, и не имеет непосредственного контакта с плазмой, чтобы избежать дополнительного нагрева при поглощении света, бомбардировке заряженными частицами и релаксации возбужденных метастабильных уровней. Через трубку с термозондом проводится дифференциальная откачка газа. Термозонд выполнен в виде диска из поликристаллического никеля

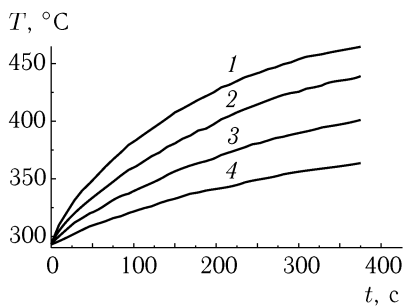


Рис. 2.14. Зависимость температуры кристалла Si от времени после зажигания СВЧ-разряда в азоте при давлении 0,013 Па. Приложенная к электроду ВЧ-мощность составляет [мВт/см<sup>2</sup>]: 150 (1), 110 (2), 80 (3) и 50 (4)

толщиной 0,25 мм и диаметром 2 мм. Диск соединен с хромель-алюмелевой термопарой с диаметром проводов 0,125 мм. Авторы считают, что: а) газ в области термозонда имеет температуру стенки; б) на термозонд попадают только атомы водорода, но не попадают возбужденные частицы; в) нагрев термозонда обусловлен рекомбинацией атомов водорода на поверхности; г) при рекомбинации атомов высвобождается и передается термозонду энергия, равная энергии связи в молекуле водорода. На рис. 2.15 приведен график нестационарной температуры термозонда после зажигания и выключения разряда. Измеряя  $dT/dt$  зонда после зажигания разряда, авторы вычисляют концентрацию атомов в водородной плазме:

$$n_H = \eta^{-1} \cdot 4Mc_p(dT/dt)/[(8kT/\pi m)^{1/2}\gamma W_D \pi r^2], \quad (2.13)$$

где  $W_D$  — энергия диссоциации;  $\gamma$  — коэффициент рекомбинации на поверхности;  $M$  и  $c_p$  — масса и теплоемкость зонда;  $\eta$  — коэффициент пропускания трубки, зависящий от давления (он изменяется в диапазоне  $0,04 \div 0,13$  при давлениях  $10^3 \div 10$  Па).

Представляется, что в описанных измерениях имеется нерешенная проблема: надо убедиться не только в том, что вследствие рекомбинации атомов происходит нагрев термозонда, но и в том, что нагрев термозонда происходит именно из-за рекомбинации атомов. Обработав график  $T(t)$ , получаем температурные зависимости скорости нагревания и остывания термозонда (рис. 2.16):  $dT/dt = 23,198 - 0,05001T[K]$  при нагревании ( $\tau = 20,0$  с;  $T_{\max} = 190,7^\circ\text{C}$ ) и  $dT/dt = -12,516 + 0,04509T[K]$  при остывании ( $\tau = 22,2$  с;  $T_{\min} = 4,4^\circ\text{C}$ ). То, что постоянные времени одинаковы, может свидетельствовать либо об одинаковом механизме теплообмена газа с термозондом при включенном

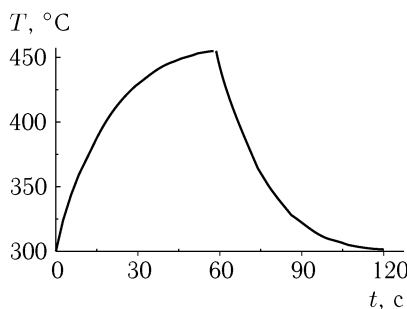


Рис. 2.15. Зависимость температуры термозонда после зажигания и выключения ВЧ-разряда в водороде. Давление — порядка 100 Па. Термозонд — диск из никеля толщиной 0,25 мм и диаметром 2 мм

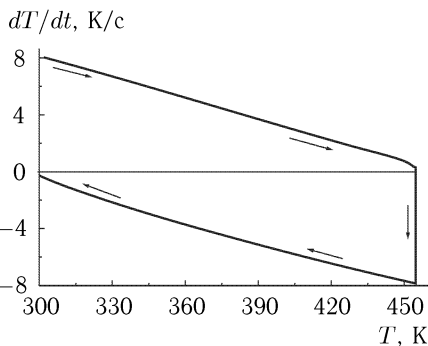


Рис. 2.16. Температурная зависимость скорости нагревания термозонда после зажигания и выключения ВЧ-разряда в водороде. Условия, как на предыдущем рисунке



и выключенном разряде (если зонд нагревается и остывает вследствие молекулярной теплопроводности газа), либо об одинаковом механизме охлаждения термозонда при включении и выключении разряда. Определив постоянные времени нагрева и остывания ( $\tau = Mc_p/2\alpha S = h\rho c_p/2\alpha$ ), можно найти коэффициенты теплоотдачи (в предположении, что как нагрев, так и охлаждение термозонда обусловлены теплопроводностью газа):  $\alpha = h\rho c_p/2\tau \approx 2,51 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> · К (нагрев) и  $2,26 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> · К (остывание). При остывании термозонда после выключения разряда температура газа заведомо не превышает 300 К. Отсюда можно рассчитать число Нуссельта для термозонда в водороде:  $Nu \approx \alpha \cdot 2r/\lambda \approx 0,25$ . Теперь по теплопроводности нейтрального газа найдем температуру газа при включенном источнике плазмы:  $\lambda \approx \alpha \times 2r/Nu \approx 2,04 \cdot 10^{-3}$  Вт/см · К, откуда  $T_g \approx 350$  К. Таким образом, эффект нагревания термозонда можно частично объяснить нагревом газа в трубке. Во всяком случае, применение инертного термозонда позволило бы более надежно выделить эффект, обусловленный рекомбинацией атомов.

В [2.64] с целью изучения каталитических свойств поверхности металлов проводилось сравнение нестационарной температуры каталитически инертного (с покрытием из диоксида титана, TiO<sub>2</sub>) и активного (с покрытием из Ag, Au, Pd и Pt) термозондов в послесвечении ВЧ-разряда (6 МГц) при давлениях от 3 до 10 Торр в трубке с внутренним диаметром 24 мм. Все пленки имели толщину 0,1 мкм. Автор считал, что разность скоростей нагревания термозондов с активной и инертной поверхностями и разность их температур обусловлены тепловыделением вследствие гетерогенной рекомбинации атомов кислорода. Дифференцирование зависимости  $T(t)$  проводилось с помощью аналоговой схемы. При этом вследствие неверного выбора параметров схемы дифференцирование не было осуществлено (фактически получилась не дифференцирующая, а переходная цепь). Во многих случаях зависимость мощности, передаваемой калориметру, от времени очевидным образом не соответствовала кинетике  $T(t)$  нагревания термозонда. По этой причине ошибочны все результаты данной работы, полученные в ходе дальнейшей обработки исходных зависимостей.

В [2.65] для определения теплового эффекта плазмохимической реакции с помощью термопары проводилось измерение нестационарной температуры поверхности полимерной пленки, на которой она протекает. Полимерную пленку (полиэтилен толщиной 100 мкм и полипропилен толщиной 15 мкм) помещали на стенке цилиндрической разрядной трубки, а со стороны разряда вводили термопару, остеклованный спай которой (диаметром 0,5 мм) касался поверхности полимера. В кислородной плазме при давлениях порядка 100 Па обнаружен переход реакции в режим теплового взрыва, проявляющийся в быстром увеличении температуры пленки. На графике  $T(t)$  переход к самоускорению нагрева выглядит неправдоподобно резким: при повышении температуры пленки на  $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$  график  $T(t)$  выходит на насыщение, тогда как

при  $\Delta T \approx 32^\circ\text{C}$  наблюдается внезапный и почти вертикальный рост зависимости  $T(t)$ . По-видимому, график перехода к самоускорению нагрева носит качественный характер. Насколько измеряемая нестационарная температура спая термопары может отличаться от температуры поверхности полимера, неясно по ряду причин: а) отсутствует обоснование того, что малая площадь контакта достаточна для установления теплового равновесия между полимером и спаем (площадь касания неизвестна, но, вероятно, по порядку не превышает  $10^{-4}$  от площади спая); б) низкая теплопроводность полимера может приводить к тому, что температура участка поверхности, с которым контактирует термопара, отличается от температуры соседних участков, на которых идет химическая реакция; в) температура газа в трубке постоянна во времени, но изменяется по нормали к поверхности, и при давлениях порядка 1 Торр толщина кнудсеновского слоя, в котором имеется скачок температуры вблизи поверхности, сравнима с диаметром спая. Обоснованием возможности применять термопару для изучения нестационарных тепловых процессов на поверхности в разряде могло бы служить применение другого (бесконтактного) метода термометрии поверхности и совпадение результатов обоих методов.

## 2.4. Выводы. Постановка задачи

Исследовательская программа тепловой диагностики, сформировавшаяся 20–25 лет назад, характеризуется: а) несовершенными экспериментальными методами; б) ограниченными целями эксперимента; в) неразвитыми представлениями о кинетике теплопереноса из плазмы и тепловыделения в каталитических и плазмохимических реакциях. Вместе с тем имеются отчетливые и уже частично реализованные возможности для существенного повышения информативности тепловой диагностики.

**Ограничения стационарных методов.** Несовершенство большинства применяемых калориметрических методов заключается в их неселективности по отношению к разным механизмам теплопереноса, поскольку никакие характерные признаки отдельных механизмов не регистрируются в эксперименте. При интерпретации результатов стационарных температурных измерений в слабоионизованной плазме обычно принимается ряд предположений, экспериментальная проверка которых затруднена или невозможна. Например, не разработаны процедуры, позволяющие для каждой термопары измерить коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  и коэффициент излучения  $\epsilon$ , а также проверить отсутствие каталитического тепловыделения, чтобы обоснованно сделать вывод о температуре газа в разряде.

Даже преодолев все экспериментальные трудности, приходится столкнуться с главным препятствием — низкой информативностью метода. На основе единственной величины (температуры или мощности), измеряемой с помощью термозонда, нельзя однозначно определить ряд

неизвестных, характеризующих концентрации и потоки возбужденных частиц, а также степень диссоциации молекул в разряде. Для интерпретации результатов тепловых измерений, проведенных стационарными методами, требуются данные дополнительных методов диагностики. В настоящее время стационарная калориметрия в разряде утратила значение вследствие того, что для измерения концентраций частиц селективные спектральные методы более пригодны, чем неселективные тепловые.

Препятствием для увеличения информативности термозондовых методов является следование основному принципу любой контактной диагностики разрядов, требующему минимально возмущать исследуемую плазму и с этой целью применять зонды наименьших размеров. Именно применение термозондов малого размера делает интерпретацию тепловых измерений неразрешимой задачей. Термозонд вводят в разряд для того, чтобы определить, каковы параметры разряда в отсутствие зонда. Вследствие малой массы и теплоемкости зонда размером  $0,1 \div 0,5$  мм его температура после зажигания разряда быстро (за время  $t \leq 1$  с) достигает установившегося значения. Динамика нагревания (в частности, начальная скорость нагрева и постоянная времени переходного процесса) не регистрируется и не используется для диагностики тепловых потоков, поскольку одновременно с нагреванием термозонда происходит установление параметров разряда (характерное время  $\sim 0,1 \div 1$  с). Увеличение теплоемкости термозонда, позволяющее сделать время его нагревания большим по сравнению со временем установления параметров разряда, возможно путем увеличения размера зонда, однако такой способ противоречит принципу малости возмущения разряда (поскольку увеличение размера зонда приводит к большему возмущению последнего). Следование этому принципу ведет к тому, что для наблюдения и анализа при термозондовых измерениях недоступны наиболее информативные явления и особенности кинетики нагревания и остывания термозонда. Недоступен такой технологический прием, как нанесение тонких пленок с контролируемыми свойствами и толщиной на поверхность термозонда неплоской формы. Применение вспомогательных методов (оптических, масс-спектрального) для регистрации концентрации возбужденных и химически активных частиц вблизи термозонда неэффективно, поскольку он имеет площадь поверхности, слишком малую для того, чтобы заметно влиять на концентрацию этих частиц: присутствие в плазме термозонда малых размеров практически не изменяет концентраций и поэтому неотлично от его отсутствия.

Итак, достижение малости возмущения плазмы ценой потери основной части информации, которую можно получить из термозондовых измерений, представляется неравноценным приобретением. Требование малости возмущения не должно выполняться безоговорочно, без анализа его последствий. Во-первых, оно может оказаться вообще невыполнимым (например, держатели невозмущающего термозонда вносят

неконтролируемое возмущение), во-вторых, малое возмущение разряда сопряжено с потоками очень малой интенсивности, протяженности в пространстве и времени. Последнее приводит к потере информативности измерений. Низкая информативность термозондовой диагностики, связанная с малыми размерами зонда, может быть преодолена отказом от следования принципу малого возмущения разряда.

Представляется, что стационарные температурные измерения в разряде не имеют перспективы, поскольку установившаяся температура термозонда не содержит никаких признаков, указывающих на ее происхождение. Нет способа разделить температуру на части, обусловленные действием разных механизмов нагрева. То же самое относится и к стационарным измерениям теплового потока из плазмы на поверхность: измерение интегрального потока не дает информации, достаточной для его разделения на составляющие, обусловленные разными механизмами теплопереноса и тепловыделения.

**Ограничения нестационарных методов.** Трудоемкость получения зависимостей  $T(t)$  для кристаллов в разрядах низкого давления долгое время не позволяла приступить к систематическим исследованиям кинетики теплообмена и разрабатывать представления об особенностях механизмов теплопереноса и возможностях экспериментального нахождения этих особенностей с целью надежной идентификации механизмов нагрева твердых тел в плазме.

В тех случаях, когда с помощью зависимости  $T(t)$  определяют только начальную скорость нагрева и установившуюся температуру термозонда, невозможно получить новую информацию о теплообмене, так как фактически происходит простое суммирование двух неинформативных методов, описанных выше. Для анализа используются, как правило, лишь начальный и конечный участки зависимости  $T(t)$ , по которым определяют скорость нагрева в момент включения разряда и установившуюся температуру. Остальная часть зависимости не анализируется, поскольку не разработаны методы обработки, позволяющие выявить характерные особенности кинетики нагрева. По этой причине нестационарные измерения в разрядах не приводят к появлению новых данных о взаимодействии плазмы с поверхностью.

При тепловых измерениях в разрядах довольно часты ошибки интерпретации полученных данных. Их типичными причинами являются: а) правдоподобные, но неверные исходные предположения; б) отсутствие (а иногда и невозможность) экспериментальной проверки исходных предположений; в) неполная обработка экспериментальных результатов; г) формулировка выводов при неполных данных. Например, частой ошибкой при интерпретации экспериментальных результатов по нагреванию поверхности в плазме является то, что некоторые тепловые источники или стоки априорно считаются отсутствующими или пренебрежимо малыми, а результат их действия приписывается другим механизмам.

**Постановка задачи.** Переход от стационарных измерений к нестационарным часто сопровождается столь существенным увеличением информативности, что порою можно говорить о создании нового метода. Признаком новизны метода является возможность экспериментального измерения зависимостей между переменными, ранее не измерявшимися. Такими хорошо известными нестационарными методами (принципиально новыми в момент их создания) являются метод зондов Ленгмюра (в котором после измерения зависимостей тока  $I(t)$  и разности потенциалов  $V(t)$  от времени переменная  $t$  исключается из рассмотрения), термический анализ [2.66–2.69], метод релаксационной спектроскопии химических реакций [2.70], метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней в твердом теле [2.71] и т. д. Для того чтобы выявить преимущества перехода к нестационарным измерениям, необходимы новые методы обработки экспериментальных данных.

Чтобы в термозондовом эксперименте интегральный тепловой поток удалось разделить на составляющие, необходимо измерять именно тепловой поток на поверхность и, кроме того, ввести переменную, от которой по-разному зависят тепловые потоки разной природы. Такой переменной является температура поверхности: при достаточно медленном изменении температуры по-разному изменяются величины парциальных тепловых потоков, и это должно проявляться в характере температурной зависимости мощности, передаваемой на поверхность термозонда. Необходимо измерение теплового потока при разных температурах поверхности. Наиболее перспективно одновременное непрерывное измерение температуры и теплового потока в условиях, когда нагревание калориметра происходит под действием тепловых потоков из плазмы. При регистрации нестационарной температуры  $T(t)$  калориметра одновременно происходит и измерение мгновенной скорости нагрева,  $dT/dt$ , не требующее никаких дополнительных измерений.

Вероятно, впервые координатная плоскость «температура–мощность» была эффективно использована при анализе взрывных явлений [2.72].

Для анализа данных необходимо развитие представлений об индивидуальных признаках разных механизмов теплообмена. Совокупность наблюдаемых признаков должна быть такой, чтобы можно было наблюдать в эксперименте действие разных механизмов теплообмена, т. е. разделять интегральный тепловой поток на составляющие, действие которых обусловлено разными частицами плазмы, разными процессами переноса и т. д.

Для изучения такого признака теплообмена, как чувствительность к свойствам и составу поверхности, необходимы нововведения в области изготовления термозондов и обработки поверхности. На поверхность термозонда (термопары или проволочки) трудно наносить пленки различных материалов с контролируемыми свойствами и толщиной. Кроме того, необходимо проводить эксперименты с калориметрами разных размеров, менять место расположения калориметра в реакторе.

Для подобных операций не подходят термозонды с гальванической связью, которая ограничивает возможность перемещений. Однако все перечисленные требования выполняются, если в качестве калориметра применять тонкие плоские монокристаллы (Si, GaAs). Преимущества этого перехода обсуждаются в следующей главе.

Задача о взаимодействии плазмы с поверхностью является многопараметрической, поэтому необходимо проводить большое количество измерений при изменении каждого из управляющих параметров. Проведение сотен или тысяч измерений нестационарной температуры возможно с помощью производительных и надежных методов, не требующих трудоемкой операции по установлению теплового контакта с поверхностью, нечувствительных к электромагнитным помехам. В настоящее время уже разработаны производительные, чувствительные и помехозащищенные методы лазерной термометрии твердых тел.

Новый метод тепловой диагностики, позволяющий разделять интегральный тепловой поток на составляющие, обсуждается в следующих главах.

## Глава 3

# МЕТОД СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ В РАЗРЯДЕ

Поверхности разных материалов в неравновесной плазме проявляют следующие свойства: а) химическую и каталитическую инертность; б) каталитическую активность; в) химическую активность. Для изучения кинетики и механизмов теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью в 90-е годы был создан новый метод [3.1–3.3]. По аналогии с известным методом физико-химического анализа он получил название «сканирующая калориметрия в разряде» (СКР) [3.4].

Метод СКР позволяет в каждом эксперименте находить зависимость между переменными « $T-dT/dt$ » (температура–скорость нагревания), определяющими левую и правую части нестационарного уравнения теплового баланса калориметра. Суть метода заключается в непрерывном измерении тепловой мощности, передаваемой калориметру, в условиях, когда температура его поверхности изменяется во времени известным образом. Измеряемая зависимость  $T(t)$  температуры от времени после зажигания разряда является решением нестационарного уравнения теплового баланса калориметра. После дифференцирования  $T(t)$  строится температурная зависимость скорости нагревания  $dT/dt$  или мощности  $P \sim dT/dt$ , нагревающей калориметр. Анализ температурной зависимости последней в ряде случаев позволяет разделить вклады разных механизмов теплообмена в интегральный тепловой поток из плазмы на поверхность.

### 3.1. Тепловой баланс калориметра

Температурная кинетика калориметра после зажигания разряда описывается уравнением, основанным на законе сохранения энергии:

$$cm(dT/dt) = \sum_i P_i(T) - \sum_j P_j(T), \quad (3.1)$$

где индекс  $i$  относится к тепловым источникам, нагревающим калориметр (потоки из плазмы, поверхностная рекомбинация радикалов, тепловой эффект экзотермической химической реакции и т. д.), индекс  $j$  — к тепловым стокам, обусловленным разными механизмами

теплоотода (тепловое излучение, тепловой эффект эндотермической химической реакции, теплоотвод в держатель и т. д.).

Предполагается, что мгновенная температура одинакова по всей площади калориметра (ниже будут приведены оценки и экспериментальные результаты, показывающие, в каких случаях это предположение выполняется, а в каких нет). Поскольку правая часть (3.1), т. е. мощность тепловых источников и стоков, зависит от температуры поверхности, решение  $T(t)$  уравнения и, тем самым, температурное сканирование является нелинейным во времени. Только для отдельных тепловых источников (ионная бомбардировка, оптическое излучение разряда) мощность, передаваемая калориметру, практически не зависит от температуры поверхности. Количество слагаемых в правой части, а также вид зависимостей  $P_i(T)$  и  $P_j(T)$  в общем случае неизвестны. Ясно лишь, что мощность каждого из тепловых стоков растет с температурой:  $\partial P_j / \partial T > 0$ . Для тепловых источников возможности более разнообразны: мощность одних из них увеличивается с температурой, тогда как мощность других уменьшается.

Каждое слагаемое  $P_i$  зависит от характеристик разряда, переноса и релаксации энергии на поверхности. Конкретный вид правой части уравнения (3.1) определяют экспериментально. Показано, например, что тепловая мощность, передаваемая на поверхность ионной бомбардировкой, не зависит от температуры поверхности [3.5]; тепловой поток на поверхность, обусловленный теплопроводностью газа, линейно уменьшается с температурой [3.6]; мощность, выделяющаяся при дезактивации возбужденных состояний и в ходе экзотермических химических реакций на поверхности, растет с температурой по закону Аррениуса [3.7, 3.8].

В случае плоского калориметра толщиной  $h$  удобно ввести среднюю плотность мощности  $D$  [Вт/см<sup>2</sup>], передаваемой на поверхность:

$$D = cph(dT/dt) = \sum_i D_i(T) - \sum_j D_j(T). \quad (3.2)$$

Калориметр с большой теплоемкостью приобретает установившуюся температуру в течение достаточно длительного времени (обычно  $\sim 100 \div 1000$  с); при этом свойства разряда практически не меняются. Если скорость нагревания невелика, то распределение температур и концентрации вблизи калориметра определяется только температурой поверхности, т. е. является квазистационарным (отсутствует явная зависимость тепловых потоков от времени — тепловой поток такой же, как при нулевой скорости нагревания). В этом случае время можно исключить из рассмотрения, а результаты представлять в виде температурных зависимостей мощности, нагревающей или охлаждающей калориметр.

Квазистационарность теплообмена можно подтвердить либо численной оценкой, либо экспериментальным путем. Оценка состоит в сравнении двух характерных времен: времени установления поля темпе-



ратур и концентраций в окрестности калориметра и времени нагревания калориметра. Например, при давлении 1 Торр и температуре газа 700 К характерное время  $\tau_g \approx \Lambda^2/a$  установления температуры на толщине пограничного слоя вокруг калориметра с размером  $1 \times 1 \text{ см}^2$  составляет примерно 0,1 мс, что на несколько порядков меньше времени нагревания калориметра (здесь  $\Lambda = 0,7L/\pi$  — характерный размер калориметра,  $a = \lambda/c\rho$  — коэффициент температуропроводности газа). В эксперименте проводится сравнение зависимостей  $D(T)$  для калориметров одинаковой формы и площади, но разной толщины. В случае квазистационарного теплообмена зависимости совпадают, несмотря на различие в зависимостях нестационарной температуры от времени.

Температурная зависимость мощности, передаваемой из разряда на поверхность, ранее не изучалась, поскольку при использовании стационарного термозондового метода невозможно измерить переменные  $T(t)$  и  $dT/dt = f(t)$ , необходимые для ее построения.

**Фазовая плоскость «температура–мощность».** Уравнение (3.1) определяет зависимость тепловой мощности, нагревающей калориметр, от температуры поверхности. Наиболее естественное представление экспериментальных данных сканирующей калориметрии можно получить в координатах «температура–скорость нагревания» или «температура–мощность». Экспериментальная зависимость  $D(T)$  является графическим изображением уравнения теплового баланса. Система координат «температура–мощность» аналогична фазовой плоскости «координата–импульс», широко применяемой в механике [3.9]: в обоих случаях имеется зависимость между переменной и ее производной по времени, называемая фазовой траекторией. Метод СКР позволяет в каждом эксперименте регистрировать всю траекторию, тогда как в стационарном режиме термозонд дает только одну точку траектории (например, температуру, при которой для спая термопары выполняется условие  $dT/dt = 0$ ).

Вследствие разных температурных зависимостей  $D_i(T)$  вклады различных механизмов теплообмена изменяются по мере нагревания калориметра; поэтому основную роль в разных температурных диапазонах могут играть различные слагаемые правой части уравнения (3.1). Такой выбор переменных позволил выявить предельно простые фазовые траектории (линейные функции) инертного калориметра в разряде [3.10]. Линейность зависимости  $D(T)$  означает, что температурная кинетика описывается экспонентой:  $\Delta T(t) \sim \exp(kt)$ , где  $\Delta T$  — разность установившейся и текущей температур; константа скорости нагревания  $k$  может быть как больше, так и меньше нуля, а ее модуль определяет постоянную времени теплового процесса:  $\tau = |1/k|$ . В некоторых случаях зависимость  $D(T)$  имеет несколько участков с разным наклоном; это сразу позволяет считать, что в нагревании калориметра участвует несколько механизмов.

На рис. 3.1 приведена зависимость температуры монокристалла кремния от времени после зажигания и выключения ВЧ-разряда в кислороде. Температура растет после зажигания разряда и падает после его выключения.

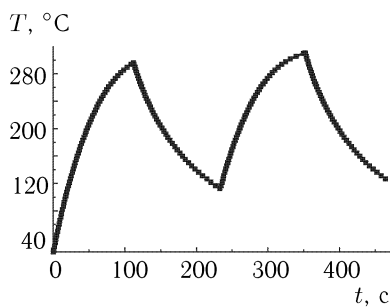


Рис. 3.1. Зависимость температуры монокристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,47 мм) от времени после зажигания (при  $t = 0$  и 233 с) и выключения ( $t = 112$  и 352 с) разряда в кислороде при давлении 40 Па и вкладываемой мощности 290 Вт

ки в кислородном ВЧ-разряде; при этом образуются летучие продукты реакции ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.). Скорость экзотермической реакции и сопутствующее ей тепловыделение увеличиваются с температурой, что приводит к наблюдаемому росту скорости нагревания при достижении

его выключения. На рис. 3.2 показана фазовая траектория системы плазма–поверхность после зажигания и выключения разряда. Наблюдаются скачок скорости нагревания в момент зажигания разряда, уменьшение  $dT/dt$  по мере нагревания кристалла, скачок в нижний квадрант ( $dT/dt < 0$ ) в момент выключения разряда, уменьшение модуля  $|dT/dt|$  при остывании кристалла, скачок в верхний квадрант в момент второго включения разряда и т. д.

На рис. 3.3 приведены зависимости  $T(t)$  для более сложного случая, когда на поверхности калориметра идет плазмохимическая реакция окисления полимерной пленки

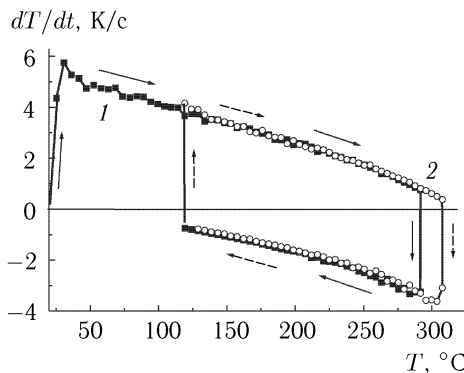


Рис. 3.2. Температурная зависимость скорости нагревания ( $dT/dt > 0$ ) и остывания ( $dT/dt < 0$ ) монокристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,47 мм) после зажигания и выключения разряда в кислороде при давлении 50 Па и вкладываемой мощности 280 Вт. Ветвь 1 соответствует интервалу времени  $0 \div 233$  с на рис. 3.1, ветвь 2 — интервалу  $233 \div 460$  с. Стрелками показана эволюция системы: зажигание разряда ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) и его выключение ( $T = 292^\circ\text{C}$ ), второе зажигание ( $T = 120^\circ\text{C}$ ) и выключение ( $T = 308^\circ\text{C}$ )

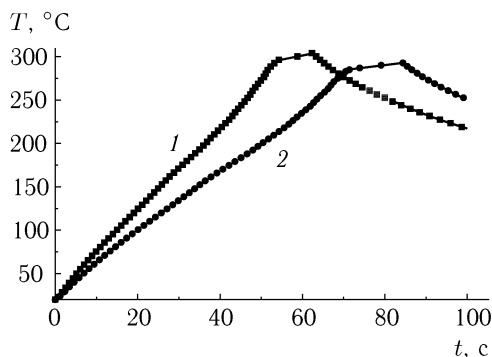


Рис. 3.3. Зависимость температуры монокристалла кремния ( $2 \times 2 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,48 мм) от времени после зажигания (при  $t = 0$  с) и выключения ( $t = 62$  и 85 с) разряда в кислороде при давлении 40 Па и вкладываемой мощности 300 Вт (1) и 200 Вт (2). Толщина полимерной пленки на поверхности кристалла — 2,1 мкм

температуры  $170 \div 180^\circ\text{C}$  (при меньших температурах скорость реакции низка, поэтому тепловыделение не играет заметной роли в тепловом балансе кристалла). Полное удаление пленки с поверхности кристалла сопровождается резким уменьшением скорости нагревания ( $t \approx 54$  с при мощности 300 Вт и  $t \approx 71$  с при мощности 200 Вт). Фазовая траектория в этом случае существенно отличается от предыдущего случая тем, что после прохождения минимума  $dT/dt$ , соответствующего точке перегиба зависимости  $T(t)$ , происходит рост скорости нагревания вплоть до температуры, при которой полимерная пленка оказывается полностью удалена с поверхности кристалла (рис. 3.4).

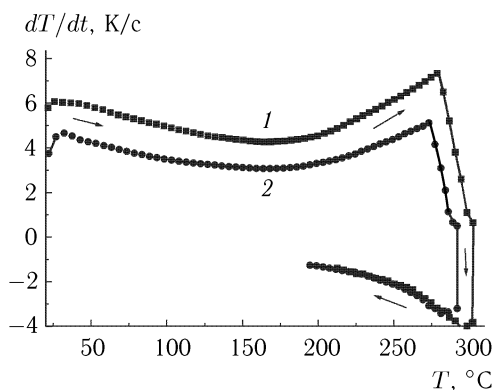


Рис. 3.4. Температурная зависимость скорости нагревания ( $dT/dt > 0$ ) и остывания ( $dT/dt < 0$ ) монокристалла кремния ( $2 \times 2 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,48 мм) после зажигания и выключения разряда в кислороде при давлении 40 Па и вкладываемой мощности 300 Вт (1) и 200 Вт (2). Стрелками показано направление эволюции системы во времени

### 3.2. Измерение нестационарной температуры, мощности и энергии

Для проведения систематических исследований теплообмена плазмы с поверхностью и плазмохимических реакций на поверхности необходимо провести большое количество измерений, в каждом из которых регистрируется зависимость  $T(t)$  для калориметра в разряде, при изменении управляющих параметров разряда или свойств образца. Поэтому для термометрии калориметров в плазме следует применять только методы с высокой производительностью измерений (последняя характеризуется отношением времени, в течение которого идет изучаемый процесс и измеряется температура, ко времени, необходимому для подготовки температурных измерений). До сих пор никому не удалось провести систематических исследований с помощью термопар, поскольку они высокой производительности измерений не обеспечивают.

В настоящее время для определения нестационарной температуры калориметра в разряде чаще всего применяется интерференционная термометрия, основанная на измерении температурно-зависимого показателя преломления твердого тела с помощью зондирующего лазерного пучка [3.11]. Отказ от применения контактных методов термометрии связан с трудоемкостью мер по обеспечению надежного теплового контакта чувствительного элемента с поверхностью калориметра. Пассивная оптическая термометрия по тепловому излучению кристалла не применяется из-за сильного неравновесного излучения разряда, большой отражательной способности полупроводников и их низкого коэффициента излучения.

Основные преимущества лазерной термометрии состоят в следующем: а) не требуется теплового контакта чувствительного элемента с поверхностью; б) отсутствует гальваническая связь; в) отсутствует влияние фонового излучения. Лазерный метод обеспечивает не только высокую чувствительность термометрии, но и высокую надежность результатов при измерениях в условиях электромагнитных помех и оптического излучения плазмы, химически активной газовой среды, частой смены исследуемых образцов.

Плоскопараллельная полированная пластинка, прозрачная для зондирующего излучения, выполняет роль плоского калориметра и интерферометра Фабри–Перо, оптическая толщина которого  $n(T)h(T)$  изменяется с температурой  $T$ . При изменении температуры пластинки регистрируются осцилляции интенсивности отраженного и прошедшего излучения. На рис. 3.5 показана схема измерения температуры кристалла, а на рис. 3.6 приведена интерферограмма (последовательность резонансов Фабри–Перо) при нагревании монокристалла кремния в плазме ВЧ-разряда.

При термометрии полупроводниковых монокристаллов (кремния, арсенида галлия) проводится зондирование пластинки излучением

в области спектра, в которой энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупроводника и кристалл является прозрачным (для Si величина  $E_g \approx 1,1$  эВ, длина волны зондирующего света  $\lambda \geq 1,1$  мкм; для GaAs  $E_g \approx 1,4$  эВ и  $\lambda \geq 0,9$  мкм). Для этой цели можно использовать излучение He-Ne лазера (на длине волны  $\lambda = 1,15$  или  $1,52$  мкм), лазера на алюмоиттриевом гранате ( $\lambda = 1,06$  мкм), полупроводникового лазера ближнего ИК-диапазона (например, на основе гетероструктуры InP/InGaAsP с  $\lambda = 1,3$  или  $1,5$  мкм). Для термометрии стекол и широкозонных кристаллов (GaP,  $Al_2O_3$  и т. д.), прозрачных в видимом диапазоне, удобно применять линию He-Ne лазера  $\lambda = 633$  нм или вторую гармонику лазера на алюмоиттриевом гранате ( $\lambda = 532$  нм).

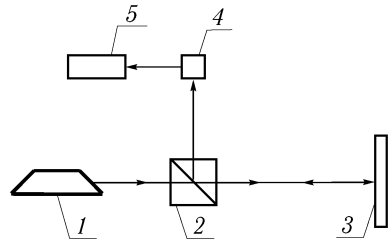


Рис. 3.5. Схема лазерной интерференционной термометрии в отраженном свете: лазер (1), светоделительный кубик (2), зондируемая пластинка (3), фотоприемник (4), компьютер (5)

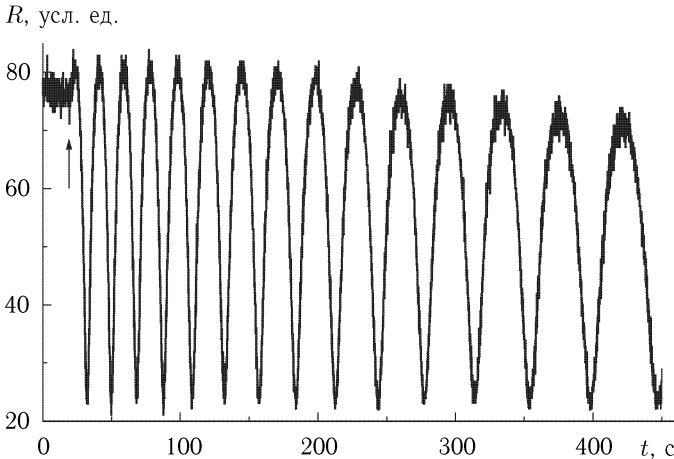


Рис. 3.6. Интерферограмма в отраженном свете ( $\lambda = 1,15$  мкм) при нагревании кристалла кремния толщиной  $0,45$  мм в реакторе с индукционными и емкостным ВЧ-разрядами в  $SF_4$  при давлении  $0,1$  Па. Кристалл помещен на потенциальный ВЧ-электрод. На поверхность кристалла нанесена пленка  $SiO_2$  толщиной  $0,3$  мм. Стрелкой указан момент зажигания разряда

Лазерная интерференционная термометрия полупроводников и диэлектриков обладает наибольшей температурной чувствительностью ( $S = I^{-1} |dI/dT|$ ) среди любых других методов (контактных и бесконтактных, пассивных и активных). Для монокристалла кремния тол-

шиной 1 мм относительное изменение интенсивности  $I$  отраженного света в среднем по периоду интерференции при изменении температуры на 1 К достигает  $\approx 160\%$  при  $T \approx 300 \div 500$  К и зондировании на длине волны 1,15 мкм. Для монокристаллов GaAs ( $\lambda = 1,15$  мкм) и GaP ( $\lambda = 633$  нм) такой же толщины температурная чувствительность сигнала в 1,1–1,4 раза выше, чем для кремния. Для плавленного кварца температурная чувствительность сигнала примерно на порядок ниже. Аналогичные характеристики платинового термометра сопротивления и медьконстантановой термопары при  $T = 300$  К равны 0,4% на К и  $\sim 1\%$  на К соответственно.

Температурный диапазон сканирования определяется условием оптической прозрачности:  $\alpha h \leq 3,5$  (где  $\alpha$  — линейный коэффициент поглощения зондирующего света;  $h$  — толщина кристалла). Верхняя граница для монокристаллов Si толщиной 1 мм составляет примерно 600 К на длине волны 1,15 мкм и 1000 К на длине волны  $\lambda \approx \approx 1,8$  мкм. При дальнейшем увеличении длины волны верхняя граница снижается из-за поглощения света свободными носителями заряда. Для монокристалла Ge верхняя граница ниже, чем для кремния, и составляет примерно 550  $\div$  600 К; для кристаллов GaAs, GaP и InP граница выше, чем для кремния, из-за большей ширины запрещенной зоны. Для диэлектриков верхняя граница температурных измерений интерференционным методом совпадает с температурой плавления.

Нахождение мощности  $P$ , нагревающей калориметр, проводят дифференцированием зависимости его температуры от времени:

$$P = cm(dT/dt).$$

Энергия  $E$ , накопленная калориметром в интервале времени  $\Delta t = = t_2 - t_1$ , определяется разностью соответствующих температур:  $E = = cm(T_2 - T_1)$ . При определении переданной калориметру энергии необходимо учитывать возможные ее потери, например вследствие радиационного теплоотвода. Методы определения и учета потерь будут обсуждаться ниже.

**Устройство и параметры калориметра.** В качестве калориметров обычно применяют плоские тонкие монокристаллы полупроводников (кремний, арсенид галлия) или пластинки плавленного кварца. Имеется ряд причин для преимущественного использования полупроводниковых монокристаллов:

- высокая чувствительность лазерной интерференционной термометрии полупроводников;

- низкие потери тепла за счет радиационного теплоотвода вследствие прозрачности кристаллов в среднем ИК-диапазоне спектра (монокристаллы Si толщиной 0,5  $\div$  1 мм с концентрацией легирующей примеси  $\leq 10^{15} \div 10^{16}$  см<sup>-3</sup> практически прозрачны при  $T = 300 \div 500$  К в диапазоне от  $\sim 1,2$  мкм до сотен микрон);

— возможность изменять электрическую проводимость калориметра в пределах нескольких порядков путем использования кристаллов с разной концентрацией легирующей примеси;

— простота изготовления прямоугольных калориметров любого размера путем раскалывания монокристалла диаметром  $50 \div 150$  мм и толщиной  $0,3 \div 0,7$  мм с ориентацией поверхности  $/100/$  по плоскостям спайности;

— высокая теплопроводность кристаллов, приводящая к однородной температуре по всей площади калориметра.

С помощью различных методов, широко применяемых в микротехнологии, на плоскую поверхность калориметра можно наносить тонкие пленки практически из любых материалов с контролируемыми свойствами и толщиной. Для того чтобы интегральный тепловой поток из разряда заметно изменился за счет каталитического или плазмохимического процесса на поверхности, требуется микроскопическое количество вещества (от долей  $\text{мкг}/\text{см}^2$  до  $\text{мг}/\text{см}^2$ ). Например, в экспериментах использовались поверхностно-активные пленки Ленгмюра–Блоджетт толщиной  $2 \div 5$  нм [3.12], металлические пленки (Al, Pt, W) толщиной  $0,1 \div 0,3$  мкм [3.13, 3.14], пленки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной  $0,1 \div 1$  мкм [3.1, 3.5], пленки полимера толщиной  $1 \div 2$  мкм [3.15]. Для определения теплоты плазмохимической реакции достаточно, чтобы толщина слоя кремния, удаляемого с поверхности монокристалла в химически активной плазме, составляла примерно 1 мкм [3.16]. Обычная площадь калориметра при измерениях в объеме плазмы составляет  $1 \div 10$   $\text{см}^2$ , а при размещении его на плоском ВЧ-электроде иногда достигает  $80$   $\text{см}^2$ .

Наиболее распространенными являются широко применяемые в микроэлектронике монокристаллы кремния, легированные фосфором или бором (концентрация примеси — порядка  $10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ ), с удельным электрическим сопротивлением  $1 \div 10$  Ом · см. Для калориметров, изготовленных из серийно выпускаемых монокристаллов кремния, доступна толщина от 0,2 до 0,7 мм. Размеры обычно применяемых прямоугольных калориметров лежат в диапазоне от  $0,5 \times 1$  до  $5 \times 5$   $\text{см}^2$ . Масса калориметра составляет примерно  $0,05 \div 3$  г. Значительные размеры и масса позволяют достичь квазистационарного теплообмена. Большая поверхность взаимодействия приводит к заметному изменению параметров газовой фазы разряда (химического состава, заселенности возбужденных уровней и т. д.) вблизи калориметра, что может быть зарегистрировано спектральным методом с целью идентификации и измерения концентрации частиц или метастабильных уровней, ответственных за перенос энергии из плазмы на поверхность.

Рассмотрим измерительные характеристики полупроводниковых калориметров. В табл. 3.1 приведены теплофизические и оптические характеристики ряда полупроводниковых кристаллов, из которых можно изготовить калориметр.

Таблица 3.1. Физические свойства полупроводниковых калориметров

	Ge	Si	GaAs	InP	GaP
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,33	2,33	5,35	4,81	4,13
Температура плавления, °С	938	1415	1238	1070	1790
Коэффициент линейного расширения, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	5,8	2,5	5,8	4,3	5,8
Теплоемкость, Дж/г · К	0,32	0,71**	0,32	0,32	0,44
Теплопроводность, Вт/см · К	0,6	1,5	1,5	0,7	1,1
Показатель преломления ( <i>n</i> <sup>*</sup> )	4,05 (3,39)	3,54 (1,15) 3,48 (1,52)	3,46 (1,15)	3,18 (1,52)	3,31 (0,633)
<i>dn/dT</i> , 10 <sup>-5</sup> К <sup>-1</sup> *	38 (3,39)	21 (1,15) 20 (1,52)	23 (1,15)	20 (1,52)	14 (0,633)
Ширина запрещенной зоны ( <i>E<sub>g</sub></i> ), эВ	0,67	1,12	1,43	1,34	2,25
Длина волны ( $\lambda_g = hc/E_g$ ), мкм	1,85	1,11	0,87	0,93	0,55
*В скобках указана длина волны зондирующего света (в мкм).					
** Более точное значение $c_p = 0,706 + 2,37 \cdot 10^{-4}T(^{\circ}\text{C})$ .					

Наиболее важными параметрами для достижения высокой чувствительности при лазерном измерении температуры кристалла являются показатель преломления и его производная по температуре ( $dn/dT$ ). Верхняя граница температурного сканирования, обусловленная радиационными потерями, зависит от ширины запрещенной зоны  $E_g$  кристалла: чем больше ширина зоны (и чем меньше граничная длина волны  $\lambda_g = hc/E_g$ , соответствующая краю межзонных переходов), тем меньше концентрация собственных свободных носителей заряда, определяющих излучательную способность кристалла в среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра

Регистрируемым сигналом при измерении температуры кристалла методом лазерной интерференционной термометрии является осциллирующая интенсивность излучения, отраженного кристаллом. Чувствительность сигнала к изменению температуры характеризуется величиной  $\Phi$  (рад/см · К), показывающей, на сколько радиан изменится фаза (разность хода интерферирующих лучей) для кристалла толщиной 1 см при изменении температуры на 1 К. Зная  $\Phi$ , легко найти температурный интервал  $\Delta T$  между соседними экстремумами интерферограмм



мы (например, минимумами отражения): при изменении температуры на  $\Delta T = 2\pi/\Phi$  фаза изменяется на  $2\pi$  и происходит сдвиг на одну полосу. Величина  $\Phi$  зависит от нескольких характеристик калориметра:

$$\Phi = 2nkh[n^{-1}(dn/dT) + h^{-1}(dh/dT)], \quad (3.3)$$

где  $k = 2\pi/\lambda$  — волновое число;  $\lambda$  — длина волны зондирующего света;  $h$  — толщина кристалла; в скобках стоит сумма температурного коэффициента преломления и коэффициента термического расширения материала. Для полупроводников (Si, GaAs) основную роль играет первое слагаемое в скобках, вклад второго составляет лишь несколько процентов. Температурная зависимость показателя преломления для монокристалла кремния в диапазоне  $20 \div 400^\circ\text{C}$  аппроксимируется выражением (температура измеряется в градусах Цельсия)

$$n(T) = n_0 + aT + bT^2. \quad (3.4)$$

Коэффициенты аппроксимации для некоторых лазерных линий приведены в табл. 3.2. Температурная зависимость термического расширения монокристалла Si имеет вид  $h = h_0(1 + 2,4 \cdot 10^{-6}T + 4 \cdot 10^{-9}T^2)$ , где температура выражена в градусах Цельсия.

Таблица 3.2. Параметры аппроксимации  $n(T) = n_0 + aT + bT^2$  для монокристалла кремния при  $20^\circ\text{C}$  для линий YAG:Nd и He-Ne лазеров

Длина волны, мкм	$n_0$	$a$	$b$
1,064 (YAG:Nd)	3,5545	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$
1,152 (He-Ne)	3,5305	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-7}$
1,319 (YAG:Nd)	3,4988	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
1,523 (He-Ne)	3,4744	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$9,88 \cdot 10^{-8}$
3,391 (He-Ne)	3,4225	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$

Чувствительность регистрируемого сигнала к энергии, поглощенной калориметром, зависит как от чувствительности измерения температуры, так и от теплоемкости кристалла. Будем характеризовать энергетическую чувствительность  $S_E$  [ $\text{см}^2/\text{Дж}$ ] плоского калориметра величиной сдвига фазы на интерферограмме: разность хода изменяется на 1 рад при поглощении калориметром единичной площади энергии  $E$  [ $\text{Дж}/\text{см}^2$ ], т. е.

$$S_E = \Phi/c\rho h = 4\pi n[n^{-1}(dn/dT) + h^{-1}(dh/dT)]/\lambda c\rho. \quad (3.5)$$

Поскольку величина  $\Phi$  пропорциональна толщине кристалла, чувствительность  $S_E$  от толщины не зависит. Потеря зависимости от толщины произошла вследствие выполнения пластинкой одновременно двух ролей — термочувствительного элемента и калориметра, требова-

ния к которым противоположны (в первом случае для достижения наилучшего разрешения по температуре при измерении ее интерференционным методом требуется увеличивать толщину пластинки, а во втором случае для достижения наилучшего разрешения по энергии толщину пластинки требуется уменьшать).

В табл. 3.3 приведены значения  $\Phi$  и  $S_E$  для полупроводниковых калориметров. Для сравнения там же даны параметры калориметра, изготовленного из плавленного кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Диэлектрические пластинки (плавленный кварц, кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и т. д.) иногда применяются для изготовления калориметров, но чувствительность лазерной термометрии диэлектриков примерно на порядок ниже, чем полупроводников. Кроме того, в среднем ИК-диапазоне у кварца имеется сильное поглощение (и тем самым, тепловое излучение).

Таблица 3.3. Температурная и энергетическая чувствительность калориметров

	Ge	Si	GaAs	InP	GaP	$\text{SiO}_2$
$\Phi h^{-1}$ , рад/см · К	15 (3,39)	24 (1,15) 17,2 (1,52) 7,4 (3,39)	27 (1,15)	17,9 (1,52)	31 (0,633) 18 (1,15)	2 (0,633)
$S_E$ , см <sup>2</sup> /Дж	8,8 (3,39)	14,5 (1,15) 10,4 (1,52) 4,5 (3,39)	15,8 (1,15)	11,6 (1,52)	17,1 (0,633)	1,1 (0,633)

Чувствительность  $S_E$  существенно зависит от длины волны (рис. 3.7), поскольку

а) разность хода интерферирующих пучков в кристалле пропорциональна  $1/\lambda$ ;

б) при уменьшении длины волны увеличиваются показатель преломления  $n(\lambda)$  и температурный коэффициент преломления  $dn/dT$ .

Для достижения максимальной чувствительности желательно проводить зондирование кристалла излучением с минимальной длиной волны  $\lambda$  (оставаясь при этом в области прозрачности кристалла, т. е. при выполнении условия  $\lambda > \lambda_g = hc/E_g$ ). Вместе с тем при уменьшении длины волны зондирования (в области края собственного поглощения кристалла) снижается верхняя граница температурного диапазона, в котором возможно измерение интерференционным методом.

Чувствительность  $S_E$  несколько растет с температурой (рис. 3.8), поскольку при нагревании полупроводникового кристалла увеличиваются как показатель преломления, так и температурный коэффициент преломления  $dn/dT$ , входящие в выражение для  $\Phi$  (см. (3.3)).

Металлические калориметры менее эффективны, так как чувствительность лазерной термометрии металлов на 4 порядка ниже, чем чувствительность интерференционной термометрии полупроводниковых кристаллов. Для изучения взаимодействия разряда с металличе-

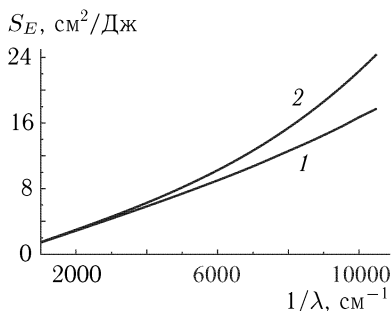


Рис. 3.7. Зависимость энергетической чувствительности кремниевого калориметра от волнового числа зондирующего излучения при температуре 20°C (1) и 300°C (2)

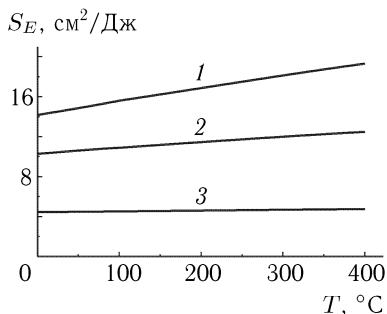


Рис. 3.8. Температурная зависимость энергетической чувствительности кремниевого калориметра при зондировании излучением с длиной волны 1,15 (1), 1,52 (2) и 3,39 мкм (3)

ской поверхностью тонкую пленку металла наносят на поверхность полупроводникового кристалла; при этом для измерения температуры калориметра лазерный пучок направляют на противоположную поверхность [3.13, 3.14].

Температура калориметра, измеряемая лазерным пучком в одной точке, с высокой точностью характеризует всю поверхность, если время выравнивания температуры по площади кристалла намного меньше времени нагревания калориметра. Это условие, ограничивающее размер кристалла, а также скорость нагревания, имеет вид

$$dT/dt \ll \Delta T/\tau_h,$$

где  $T$  — средняя температура по любой из трех пространственных координат;  $\Delta T$  — разность максимальной и минимальной температур вдоль выбранной координаты. Время тепловой диффузии  $\tau_h \approx \Lambda^2/\kappa$ , где  $\Lambda$  — характерный размер;  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности материала.

У полупроводниковых монокристаллов с размерами  $1 \div 3$  см в плазмохимических реакторах, в которых скорость нагревания не превышает 10 К/с, температура практически однородна по площади. Так у монокристалла кремния размером  $3,6 \times 3,6$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,45 мм в кислородной плазме ВЧ-разряда разность температур в центре и на краю образца не превышает  $0,1 \div 0,3$  К (это подтверждено путем одновременного измерения температуры в двух точках калориметра). У калориметров такого же размера из плавленного кварца и стекла неоднородность температуры по площади может достигать десятков градусов, что исключает возможность их применения для решения тех задач, где необходима однородность температуры (например, для изучения плазмохимических реакций на поверхности калориметра, помещенного в объеме разряда).

**Влияние разряда на оптические свойства кристалла.** Условия, в которых находится монокристалл в разряде, характеризуются следующими особенностями: а) на границе раздела плазма–поверхность имеются заряженные частицы и электрические поля; б) под действием излучения разряда и бомбардировки поверхности заряженными частицами происходит генерация неравновесных носителей заряда в кристалле; в) под действием разряда происходит удаление поверхностных пленок, состоящих из воды и углеводов. Влияние указанных факторов на точность измерения температуры кристалла в низкотемпературной плазме низкого давления пренебрежимо мало, что подтверждено численными оценками и экспериментом [3.17].

Наиболее просто и надежно влияние эффектов, связанных с изменением оптических свойств твердого тела в плазме под действием зарядов и излучения, проверяется экспериментально. Поскольку параметры разряда низкого давления устанавливаются за время  $1 \div 100$  мс, а нагревание образца толщиной  $\sim 1$  мм длится  $\sim 100$  с, влияние поверхностных зарядов и квантов излучения должно проявляться практически мгновенно по сравнению со временем нагрева и выглядеть как скачок температуры в момент включения разряда. При выключении разряда аналогичный скачок в обратном направлении должен наблюдаться из-за быстрой рекомбинации зарядов и исчезновения электрических полей.

В емкостных ВЧ-разрядах с удельной мощностью  $10 \div 50$  мВт/см<sup>3</sup> и низкой степенью ионизации ( $\sim 10^{-6}$  при давлении 100 Па), а также в разрядах низкого давления (порядка 0,1 Па) с высокой степенью ионизации ( $\sim 10^{-2}$ ) для всех исследовавшихся материалов (монокристаллы Si и GaAs, плавленый кварц, оптическое стекло) такие фиктивные скачки температуры отсутствуют, что позволяет пренебрегать электрооптическими и другими нетемпературными изменениями оптических свойств материалов.

**Неоднородность температуры по толщине пластины.** Рассмотрим, насколько отличается температура поверхности от температуры, измеряемой интерференционным методом, в котором сигнал усредняется по толщине пластинки. Очевидно, что отличие тем меньше, чем ниже скорость нагревания. В случаях, когда тепловой поток из плазмы на поверхность полупроводниковой подложки не слишком велик ( $10 \div 30$  Вт/см<sup>2</sup> или ниже) и скорость нагревания подложки толщиной 1 мм не превышает 100 К/с, температура поверхности практически совпадает с температурой, усредненной по толщине подложки (отличие составляет примерно 0,1 К). По этой причине методы в их наиболее простом варианте (когда предполагается, что температура однородна по толщине) можно применять для термометрии пластин при не слишком высокой скорости нагревания. В разрядах пониженного и низкого давления тепловые потоки на поверхность не превышают  $1 \div 2$  Вт/см<sup>2</sup>, скорости нагревания монокристаллов толщиной 0,5 мм невелики (не более 10 К/с), поэтому отличия средней температуры и температу-

ры поверхности пренебрежимо малы (порядка 1 мК). Для подложек с меньшей теплопроводностью (плавленый кварц, стекло и т. д.) толщиной порядка 1 мм отличие усредненной и поверхностной температур в разряде составляет доли градуса.

В случае быстрого нагрева (порядка тысяч К/с) в импульсных разрядах и существенно неоднородной температуры по толщине пластинки высокая точность измерения температуры поверхности также может быть достигнута, но при этом задача усложняется: необходимо совместное решение уравнений теплопроводности и оптической разности хода для зондирующего пучка.

**Влияние поглощения зондирующего излучения на измеряемую мощность.** Наибольшая чувствительность к поглощенной тепловой энергии и температурным изменениям достигается при зондировании кристаллов светом с энергией квантов в области края их собственного поглощения. Температуру кремниевых калориметров обычно измеряют излучением He–Ne лазера с длиной волны 1,15 мкм и энергией кванта 1,08 эВ. Излучение частично поглощается кристаллом и нагревает его. Вносимое возмущение должно оцениваться для условий конкретного эксперимента. Температурная зависимость коэффициента поглощения монохроматического света  $A = 1 - R - T$  монокристаллом кремния толщиной 1 мм в диапазоне 20 ÷ 50 °С показана на рис. 3.9.

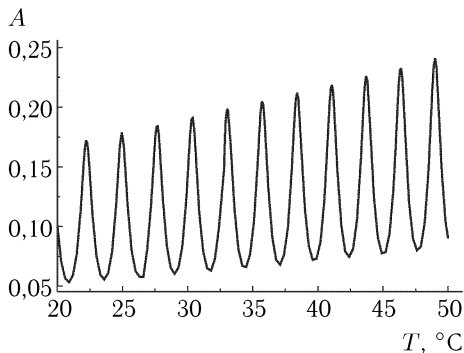


Рис. 3.9. Температурная зависимость коэффициента поглощения зондирующего излучения ( $\lambda = 1,15$  мкм) монокристаллом кремния толщиной 1 мм

В области более высоких температур амплитуда интерференционных осцилляций поглощения вначале растет, а затем уменьшается. На рис. 3.10 показана температурная зависимость в виде двух огибающих, одна из которых соединяет максимумы, а вторая — минимумы осциллирующего коэффициента поглощения. Мощность пучка, поглощаемая калориметром, должна быть намного меньше мощности  $P = DS$ , передаваемой из разряда на поверхность. Очевидно, что это требование легче выполнить при значительных размерах кристалла,

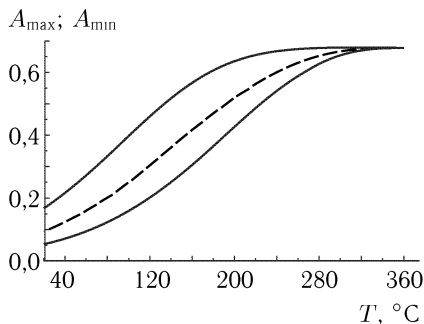


Рис. 3.10. Температурная зависимость коэффициента поглощения света ( $\lambda = 1,15$  мкм) монокристаллом кремния толщиной 1 мм. График построен по огибающим максимумов и минимумов (сплошные линии). Среднее по периоду интерференции значение коэффициента поглощения показано прерывистой линией

поскольку мощность тепловых источников, связанных с теплопереносом из разряда, в первом приближении пропорциональна площади кристалла  $S$ .

Оценим, насколько увеличивается регистрируемая калориметром мощность при поглощении зондирующего излучения. Введем коэффициент поглощения  $A$ , усредненный по периоду интерференции. На рис. 3.10 температурная зависимость  $A(T)$  показана прерывистой линией. При мощности лазерного пучка  $P_L = 10$  мВт поглощаемая калориметром мощность изменяется в среднем по периоду от  $AP_L \approx 1$  мВт при температуре  $20^\circ\text{C}$  до  $AP_L \approx 6,7$  мВт при  $320^\circ\text{C}$  (вблизи верхнего температурного предела измерений для кристалла толщиной 1 мм на длине волны 1,15 мкм). При низких температурах кристалла (близких к температуре стенок реактора), когда радиационным теплоотводом можно пренебречь, должно выполняться условие

$$D_H S \gg AP_L. \quad (3.6)$$

При размерах калориметра  $3 \times 3 \text{ см}^2$  получаем  $D_H \gg 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$  (мы считаем, что калориметр со всех сторон окружен плазмой,  $S = 18 \text{ см}^2$ ), а для скорости нагревания кристалла должно выполняться неравенство  $dT/dt \gg 6 \cdot 10^{-4} \text{ К/с}$ . При размерах кристалла  $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$  имеем  $D_H \gg 4 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$  (т.е.  $dT/dt \gg 2 \cdot 10^{-3} \text{ К/с}$ ). Эти условия выполняются во всех изучавшихся разрядах. При высоких температурах ( $250 \div 300^\circ\text{C}$ ), когда радиационный теплоотвод играет существенную роль в тепловом балансе, положительное значение скорости нагревания кристалла означает, что

$$D_H S + AP_L > D_E, \quad (3.7)$$

где  $D_E$  — плотность мощности теплового излучения кристалла. Зная величины  $D_E$  и  $AP_L$ , легко убедиться, что поглощаемая кристаллом размером  $3 \times 3 \text{ см}^2$  мощность зондирующего излучения не превышает 1–2% от мощности, передаваемой на поверхность из разряда. Однако для калориметра размером  $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$  слагаемое  $AP_L$  уже играет заметную роль в выполнении неравенства (3.7), т.е. условие (3.6) не выполняется.

Для проведения невозмущающих лазерных измерений температуры кристалла светом с длиной волны 1,15 мкм и мощностью пучка 10 мВт размеры кристалла должны быть не менее  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . При необходимости уменьшить размеры следует либо снизить мощность зондирующего излучения, либо перейти к измерениям на другой длине волны, дальше отстоящей от края поглощения.

### 3.3. Принципы разделения вкладов разных тепловых источников

В настоящем параграфе мы рассмотрим, какие характерные особенности (качественные и количественные) наблюдаются в экспериментально регистрируемых зависимостях  $T(t)$  и какие из этих особенностей можно связать с действием разных механизмов теплообмена.

**Особенности температурной кинетики.** Когда калориметр после зажигания разряда нагревается до температуры  $200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , кинетика его нагревания хорошо описывается дифференциальным уравнением первой степени с постоянными параметрами:

$$dT/dt = (T_{\max} - T)/\tau,$$

где  $\tau$  — постоянная времени;  $T_{\max}$  — установившееся значение температуры при  $t \rightarrow \infty$ .

После выключения разряда калориметр остывает в холодном газе. При этом скорость его остывания описывается тем же простым релаксационным уравнением:  $dT/dt = (T - T_{\min})/\tau$ , где  $T_{\min}$  — температура стенок реактора. Разность температур  $\Delta T = T_{\max} - T$  (или  $\Delta T = T - T_{\min}$ ) уменьшается во времени по экспоненте:  $\Delta T \sim \exp(-t/\tau)$ .

Тот факт, что изменение температуры в столь большом диапазоне ( $\Delta T \approx 200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) следует релаксационному уравнению, требует объяснения. Областью применимости уравнений данного вида являются процессы перехода системы из одного стационарного (в частности, термодинамически равновесного) состояния в другое, если отличия между состояниями достаточно малы. Как правило, лишь при выполнении этого условия параметр  $\tau$  является постоянным. Требование малости отличий относится и к разности температур:  $\Delta T$  должно быть мало по сравнению с любой из температур, ограничивающих интервал ( $T_{\max}$  или  $T_{\min}$ ). Если разность температур достаточно велика, постоянная времени  $\tau$  (или константа скорости  $k = 1/\tau$ ) может в действительности не являться постоянной, а изменяться во времени. Последнее обусловлено двумя причинами.

1. Постоянная времени зависит от параметров, которые можно считать постоянными лишь в небольшом интервале изменения температуры; при увеличении интервала проявляется нелинейность, обусловленная зависимостью этих параметров от температуры.

2. Релаксация происходит при одновременном действии нескольких механизмов, относительная роль которых изменяется при изменении температуры; каждый из механизмов характеризуется своей постоянной времени, поэтому релаксационная кривая  $T(t)$  состоит из нескольких участков с разными постоянными времени.

Примером проявления первой причины является релаксация температуры калориметра при быстром изменении температуры газа. Установление температуры калориметра происходит посредством теплообмена, который осуществляется теплопроводностью газа. Постоянная времени зависит от теплоемкости кристалла. При увеличении температуры на 200 К теплоемкость кремния возрастает на 6%. Поэтому в данном интервале температур величину  $\tau$  можно считать постоянной с той же точностью, с какой считается в нем постоянной теплоемкость кристалла.

Проявление второй причины хорошо прослеживается на примере нагревания калориметра в разряде и остывания после его выключения. На рис. 3.11 показана зависимость температуры калориметра от времени после зажигания и выключения ВЧ-разряда в азоте при давлении 40 Па. По низкотемпературной части кривой (при  $T \leq 200^\circ\text{C}$ ) находим параметры релаксационного уравнения:  $T(t) = 448,9 - 427,6 \exp(-t/62,1)$  при нагревании калориметра и  $T(t) = 49,3 + 261,1 \exp(-t/97,1)$  при его остывании, т. е.  $\tau = 62,1$  с при нагреве и  $\tau = 97,1$  с при остывании калориметра. Однако экстраполяция этих зависимостей в область более высоких температур дает существенные отличия от экспериментальной кривой.

Таким образом, если в момент выключения разряда температура калориметра достигает  $T_{\max} \approx 550 \div 600$  К, кинетика нагревания и остывания заметно отличается от простого вида  $\Delta T \sim \exp(-t/\tau)$ .

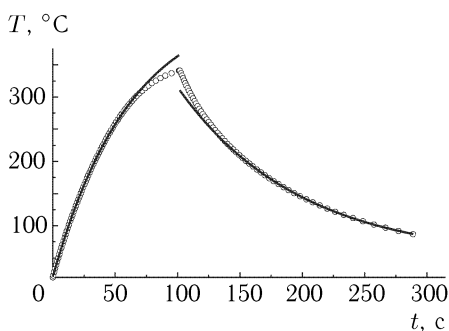


Рис. 3.11. Зависимость температуры кремниевого калориметра от времени после зажигания разряда в азоте. Давление — 40 Па, вкладываемая мощность — 340 Вт. Сплошными линиями показаны зависимости  $\Delta T(t) \sim \exp(-t/\tau)$ , параметры которых определены по низкотемпературным ( $T \leq 200^\circ\text{C}$ ) участкам экспериментальных кривых:  $T(t) = 448,9 - 427,6 \exp(-t/62,1)$  при нагревании;  $T(t) = 49,3 + 261,1 \exp(-t/97,1)$  при остывании



При этом соответствие между кривой  $\Delta T(t) \sim \exp(-t/\tau)$  и экспериментальной зависимостью  $T(t)$  ухудшается по мере увеличения температуры  $T_{\max}$ . Причина заключается в том, что при высоких температурах действует два параллельных механизма теплоотвода: радиационный и за счет теплопроводности газа. Вклад радиационного теплоотвода быстро уменьшается при остывании кристалла, и при температурах ниже  $200 \div 250^\circ\text{C}$  основную роль играет теплопроводность газа; при этом релаксационная зависимость  $T(t)$  описывается одной постоянной времени. Однако при  $T_{\max} \geq 250 \div 300^\circ\text{C}$  для описания всей экспериментальной зависимости  $T(t)$  недостаточно использовать релаксационную кривую с постоянным параметром  $\tau$ . При формальной подгонке с помощью одной экспоненты выявляется расхождение между экспериментальной и вычисленной зависимостями  $dT/dt$ . Невозможность подгонки данных одной зависимостью и наличие на кривой участков с разными  $\tau$  указывает на то, что в изучаемом случае действуют два или несколько механизмов теплообмена.

Остается неясным, каким образом следует разделять всю кривую  $T(t)$  на временные или температурные интервалы, в пределах которых надо проводить подгонку участков экспериментальной кривой  $T(t)$  различными численными аппроксимациями. График  $T(t)$  является нелинейным, и переход от одной нелинейной зависимости к другой визуально трудно заметить. Представление данных в виде линейных зависимостей с гораздо большей вероятностью позволяет обнаружить этот переход и смену механизма теплообмена. Линейной является не функция  $T(t)$ , а температурная зависимость ее производной, т. е. скорости  $dT/dt = A - BT$  нагревания или остывания калориметра при температурах, не превышающих  $200 \div 250^\circ\text{C}$ . Из рис. 3.12 видно, что при бо-

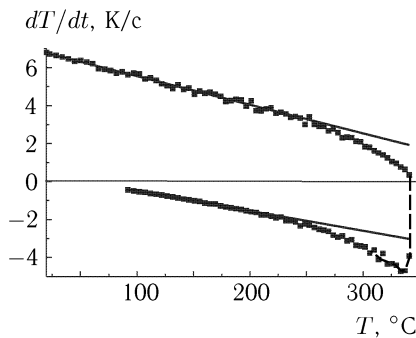


Рис. 3.12. Температурная зависимость скорости нагревания ( $dT/dt > 0$ ) калориметра после зажигания разряда и остывания ( $dT/dt < 0$ ) после его выключения. Сплошные линии — зависимости  $dT/dt = A - BT$ , параметры которых определены по низкотемпературным ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) участкам:  $dT/dt = 7,06 - 1,51 \cdot 10^{-2}T$  при нагревании и  $dT/dt = 0,55 - 1,05 \cdot 10^{-2}T$  при остывании. Постоянные времени  $\tau = 1/B$  равны 66 с при нагревании и 95 с при остывании

лее высоких температурах наблюдаются отклонения от линейности, обусловленные тепловым излучением кристалла. Сплошными линиями показаны зависимости  $dT/dt = A - BT$ , параметры которых определены по низкотемпературным ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) участкам:  $dT/dt = 7,06 - 1,51 \cdot 10^{-2}T$  при нагревании и  $dT/dt = 0,55 - 1,05 \cdot 10^{-2}T$  при остывании. Постоянные времени  $\tau = 1/B$  равны 66 с при нагревании и 95 с при остывании.

Наблюдение не за функцией  $T(t)$ , а за ее производной  $dT/dt = f(T)$  позволило выявить существование температурных диапазонов, в которых скорость изменения температуры следует разным зависимостям (в данном случае линейной зависимости при низких температурах и нелинейной при высоких).

Возможны случаи, при которых зависимости имеют более сложный вид. На рис. 3.13 показана кривая  $T(t)$  для монокристалла кремния, на поверхность которого нанесена полимерная пленка, в кис-

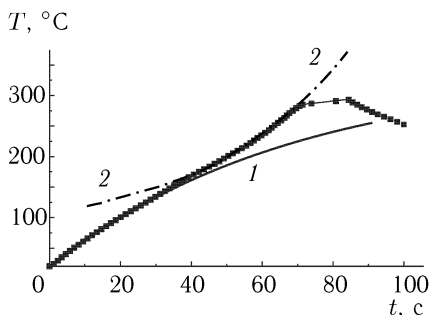


Рис. 3.13. Зависимость температуры кристалла с полимерной пленкой толщиной 1,5 мкм от времени после зажигания и выключения разряда в кислороде. Кривая 1 соответствует аппроксимации  $T(t) = 340 - 320,6 \exp(-t/68,4)$ ; кривая 2 — аппроксимации  $T(t) = 70 + 37 \exp(t/40)$

лородном разряде. При низких температурах нагрев идет так же, как и в предыдущем случае: аппроксимация имеет вид  $T(t) = 340 - 320,6 \exp(-t/68,4)$ ; на графике она изображена кривой 1. При температурах  $T \geq 150^\circ\text{C}$  заметную роль играет тепловыделение химической реакции, скорость которой растет с температурой, что приводит к ускорению тепловыделения и нагрева кристалла. При этом экспериментальные точки описываются аппроксимацией  $T(t) = 70 + 37 \exp(t/40)$ , которая продолжена в область низких и высоких температур (кривая 2). Реакция заканчивается в момент  $t \approx 71$  с, когда пленка полностью удалена с поверхности. При  $t = 84$  с разряд выключен и калориметр начинает остывать.

Обработкой графика 3.13 получена температурная зависимость скорости нагревания калориметра (рис. 3.14). В данном случае на участке нагревания калориметра ( $dT/dt > 0$ ) мы наблюдаем две линейные зависимости, имеющие разные по величине и по знаку наклоны. Прямой 1 показана аппроксимация низкотемпературного участка, которая имеет вид  $dT/dt = 4,98 - 1,51 \cdot 10^{-2}T$  (т. е.  $\tau \approx 66$  с). Участок увеличения скорости нагрева (прямая 2) описывается зависимостью  $dT/dt = -2,71 - 2,81 \cdot 10^{-2}T$  (т. е.  $\tau \approx 36$  с). Значения  $\tau$ , полученные

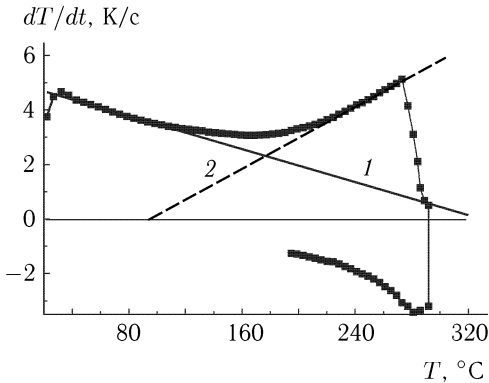


Рис. 3.14. Температурная зависимость скорости нагрева кристалла с полимерной пленкой в кислородном разряде ( $dT/dt > 0$ ) и после его выключения ( $dT/dt < 0$ ). Прямая 1 соответствует аппроксимации  $dT/dt = 4,98 - 1,51 \times 10^{-2}T$ ; прямая 2 — аппроксимации  $dT/dt = -2,71 - 2,81 \cdot 10^{-2}T$

из зависимостей  $T(t)$ , несколько отличаются от значений, полученных из зависимостей  $dT/dt = f(T)$ , однако подобное различие, как правило, не превышает 10%.

Таким образом, если мощность, передаваемая из разряда на поверхность разными механизмами теплообмена, по-разному изменяется с температурой, то на координатной плоскости температура–мощность можно наблюдать изменение наклона графика. Чтобы обнаружить действие разных механизмов теплообмена, необходимо выявить отрезки кинетических кривых, в пределах которых параметры функции  $T(t)$  или  $dT/dt = f(T)$  остаются неизменными, но отличаются от параметров такой же функции на соседних участках. Переход от одного отрезка к другому означает изменение числа тепловых источников или стоков, играющих заметную роль в интегральном тепловом потоке.

Если в теплопереносе одновременно (параллельно) участвуют несколько механизмов, наибольший вклад дает самый быстрый из них. Суммарная константа скорости ( $k = 1/\tau$ ) для двух параллельных процессов  $k = k_1 + k_2$ . При этом аррениусовская температурная зависимость передаваемой мощности обращена выпуклостью вниз.

Если теплообмен состоит из последовательных стадий, определяющей является самая медленная из них. Для двух последовательных процессов  $k = (k_1^{-1} + k_2^{-1}) = k_1 k_2 / (k_1 + k_2)$ . При  $k_1 \gg k_2$  получаем  $k \approx k_2$ . Аррениусовская зависимость в этом случае обращена выпуклостью вверх.

Для обнаружения участков с разным наклоном необходим достаточно большой диапазон изменения температуры. Чем слабее различаются температурные зависимости мощности, передаваемой на поверхность разными тепловыми источниками, тем больший диапазон температурного сканирования нужен для выявления и разделения этих зависимостей. Поэтому диапазон температурного сканирования является важнейшим фактором, от которого зависит эффективность метода сканирующей калориметрии.

Ограничения рассмотренного принципа проявляются тогда, когда разные источники имеют близкие температурные зависимости мощности, передаваемой на поверхность; например, трудно разделить две арениусовские зависимости  $D \sim \exp(-\Delta E/kT)$  с близкими значениями энергии активации ( $\Delta E_1 \approx \Delta E_2$ ). Кроме того, по особенностям температурной кинетики невозможно на фоне действия нескольких тепловых источников выделить источник, мощность которого не зависит от температуры поверхности (таким источником является, например, ионная бомбардировка последней). В подобных случаях необходимо применять другой метод, основанный на изменении температурной кинетики калориметра в разряде при изменении свойств поверхности.

**Различия в свойствах калориметров.** Второй принцип выявления составляющих интегрального потока состоит в изменении тех свойств калориметра, от которых зависит интенсивность этих составляющих. Тепловой поток доступен качественному и количественному изучению, когда можно не только измерять его, но и управлять им. Для селекции оптического излучения УФ-, видимого и ИК-диапазонов необходимо нанесение на поверхность калориметра металлических и диэлектрических пленок: первые за счет отражения уменьшают поглощение света калориметром, вторые за счет просветления увеличивают поглощение в области непрозрачности кристалла (оптические свойства калориметра будут подробно рассмотрены в § 3.9). Мощность, передаваемая на поверхность при ионной бомбардировке, зависит от электрического потенциала и материала поверхности (вследствие того, что коэффициент аккомодации кинетической энергии зависит от соотношения масс атомов, участвующих в столкновении); оба эти параметра можно изменять. Мощность СВЧ-излучения, поглощаемую материалом калориметра, можно изменять путем выбора проводимости монокристалла (доступный диапазон для кремния охватывает 6 порядков: от  $10^{-4}$  до  $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а также его толщины. Каталитические свойства поверхности, определяющие вероятность гетерогенной дезактивации возбужденных состояний частиц, можно существенно изменять путем нанесения на поверхность тонких пленок разных материалов.

В данном случае основным способом детектирования тепловых источников является сравнение кинетики нагревания и остывания двух калориметров с разными свойствами (например, каталитически инертного и каталитически активного). Дифференциальный вариант сканирующей калориметрии будет рассматриваться в следующем параграфе.

### 3.4. Дифференциальная калориметрия

Способ выделения некоторых механизмов теплообмена на фоне одновременного действия остальных заключается в том, чтобы сначала создать условия, в которых искомый механизм заведомо действует, а затем изменить их таким образом, чтобы изменилась и роль этого механизма (в наилучшем варианте — стала пренебрежимо малой). Если

все остальные тепловые источники остаются неизменными, то разность  $\Delta D(T)$  двух полученных зависимостей полностью обусловлена действием интересующего нас механизма.

**Измерительные характеристики.** В дифференциальном режиме измеряют разность мощностей, передаваемых из разряда на поверхности двух калориметров. Калориметры помещаются в реактор поочередно, разряд в обоих случаях зажигается при одних и тех же температуре стенок и давлении газа и поддерживается при одинаковой вкладываемой мощности. Для каждого из калориметров регистрируют зависимости  $T(t)$ ; после дифференцирования определяют температурные зависимости  $D_1(T)$  и  $D_2(T)$ . Если время наблюдения составляет 30 с, то для двух калориметров толщиной 0,5 мм можно зарегистрировать разность  $\Delta D = D_1 - D_2 \approx 1$  мВт/см<sup>2</sup> [3.10].

Возможно также непосредственное измерение разности энергий  $\Delta E$ , полученных двумя калориметрами за одинаковое время. Минимальная разность энергий, которую можно обнаружить интерференционным методом, составляет для двух кремниевых калориметров примерно 20 мДж/см<sup>2</sup>.

**Применение дифференциального режима.** Дифференциальный режим применяют для детектирования механизмов, ограниченных кинетической стадией. Необходимо нанести на поверхность двух калориметров такие материалы, на которых скорости релаксации энергии изучаемой подсистемы существенно различаются. Разность тепловых мощностей  $\Delta D = D_1 - D_2$ , передаваемых активному и инертному калориметрам при одинаковых температурах, связана с тепловыделением на поверхности при дезактивации возбужденных состояний и в ходе химических реакций.

Опорным является калориметр с каталитически и химически инертной поверхностью, на которой релаксация энергии внутренних степеней свободы и химические реакции идут со столь низкой скоростью, что в уравнении теплового баланса калориметра можно пренебречь тепловыделением в этих процессах. Каталитическая инертность достигается путем нанесения на поверхность калориметра тонких пленок аморфных диэлектриков ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , органических полимеров), а химическая — нанесением на поверхность пленок, не взаимодействующих с химически активными частицами, которые образуются в разряде в используемой газовой смеси.

Роль оптического излучения разряда в нагревании калориметра оценивали путем нанесения на поверхность кристалла просветляющих пленок ( $\text{SiO}_2$  толщиной  $0,2 \div 0,7$  мкм), которые позволяют увеличить поглощение света в диапазоне длин волн  $0,1 \div 1$  мкм в 1,5–2 раза. Кинетика нагрева кристаллов с пленками разной толщины (в том числе с пленкой естественного окисла толщиной менее 10 нм) совпадает, что свидетельствует о пренебрежимо малой роли излучения разряда в тепловом балансе калориметра.

Влияние объемного поглощения ВЧ-мощности проверялось сравнением кинетики нагревания двух калориметров, изготовленных из кристаллов, в которых концентрации легирующей примеси и проводимости отличались более чем на 3 порядка. Установлено, что вклад ВЧ-нагрева калориметра пренебрежимо мал, поскольку максвелловское время релаксации заряда в образце на несколько порядков меньше периода ВЧ-поля. Прямые измерения температуры монокристалла кремния с пленкой алюминия (толщиной  $0,1 \div 0,7$  мкм) в ВЧ-поле показали отсутствие нагревания [3.13].

Для калориметров с разными свойствами поверхности обычно различаются радиационные тепловые потери. Это приводит к разной чувствительности активного и инертного калориметров к тепловому потоку  $D$ : чем больше потери, тем меньше чувствительность  $dT/dD$ . Для получения правильных результатов это необходимо учитывать.

### 3.5. Тепловые потери калориметров

**Причины и механизмы потерь.** Потери энергии, передаваемой калориметру из разряда, обусловлены тем, что температура калориметра выше температуры держателя и стенок реактора. Потери осуществляются посредством следующих механизмов: теплового излучения калориметра и теплоотвода в держатель через точки контакта и газ в зазоре.

Уравнение теплового баланса калориметра имеет вид  $cm(dT/dt) = D_H - D_L$ , где индекс  $H$  относится к интегральному тепловому потоку из разряда, а индекс  $L$  — к интегральным тепловым потерям. В эксперименте измеряется величина  $cm(dT/dt)$ . Искомая величина потока из разряда  $D_H = cm(dT/dt) + D_L$ . Видно, что вследствие потерь измеряемый тепловой поток  $cm(dT/dt)$  из плазмы на поверхность оказывается меньше истинного значения  $D_H$ . Особенно существенна роль потерь вблизи установившейся температуры, когда скорость нагревания мала из-за того, что передаваемый из разряда тепловой поток почти полностью компенсируется теплоотводом:  $cm(dT/dt) \ll \ll D_L$  и  $D_H \approx D_L$ .

Для определения энергии, переданной калориметру за время  $\Delta t = t_2 - t_1$ , необходимо проинтегрировать уравнение баланса по времени:

$$\int_{t_1}^{t_2} D_H dt = cm(T_2 - T_1) + \int_{t_1}^{t_2} D_L dt. \quad (3.8)$$

Если тепловые потери не учитываются, то измерение дает заниженное значение энергии. Только в случае кратковременных процессов с большим изменением температуры вкладом тепловых потерь (вторым слагаемым в правой части (3.8)) можно пренебречь. Примером такого процесса является плазмохимическое травление кремния в смеси

$\text{CF}_4 + 10\% \text{O}_2$  при давлениях  $40 \div 60$  Па, при которых концентрация атомов фтора велика и реакция развивается в форме теплового взрыва с экспоненциально нарастающей температурой [3.15].

В случае, когда исследуемый процесс имеет большую продолжительность, а изменение температуры калориметра  $\Delta T$  невелико, неучтенный вклад тепловых потерь может существенно превосходить по величине измеренное приращение энергии  $cm(T_2 - T_1)$ . При этом ошибка в определении энергии, переданной калориметру, может достигать порядка ее величины. Подобная ситуация наблюдается при плазмохимическом травлении кремния в  $\text{CF}_4$ , при котором из-за низкой концентрации атомарного фтора реакция идет медленно даже при высоких температурах ( $250 \div 300^\circ\text{C}$ ) и тепловыделение реакции почти полностью компенсируется радиационным теплоотводом.

Идеальным оказался бы калориметр без тепловых потерь, позволяющий измерять интегральный тепловой поток из разряда на поверхность, не вводя никаких поправок на теплоотвод. Однако создание такого идеального калориметра невозможно. Поэтому необходимым условием получения достоверных результатов при проведении любых калориметрических измерений является точное определение тепловых потерь во всем диапазоне температурного сканирования.

Очевидно, что тепловые потери растут с увеличением разности температур калориметра и окружающей среды. В плазмохимическом реакторе пониженного давления плазма прозрачна и не влияет на эффективность радиационного теплоотвода от калориметра. Температура, теплопроводность и теплоемкость держателя определяют мощность контактного теплоотвода. Скорость теплоотвода через газовый зазор между кристаллом и держателем зависит от давления и рода газа.

Ввиду важности вопроса рассмотрим подробно механизмы теплоотвода, способы оценки их вклада в тепловой баланс и методики, с помощью которых проводится экспериментальное изучение тепловых потерь.

**3.5.1. Радиационный теплоотвод.** Выражение для плотности мощности, теряемой нагретым телом при излучении в полусферу, имеет вид

$$D_E = \int_0^\infty \int_0^\pi \varepsilon(\lambda, T, \varphi) B(\lambda, T) m(\varphi) d\lambda d\varphi, \quad (3.9)$$

где  $\varepsilon \leq 1$  — коэффициент излучения (называемый также коэффициентом черноты);  $B$  — излучательная способность черного тела (функция Планка);  $m$  — весовой множитель, зависящий от диаграммы излучения.

Для непрозрачной пластинки коэффициент излучения  $\varepsilon$  (равный, согласно закону Кирхгофа, коэффициенту поглощения  $A$ ) имеет вид  $\varepsilon \equiv A = 1 - R$ , где  $R$  — коэффициент отражения. Для частично прозрачной пластинки в выражение для коэффициента излучения  $\varepsilon \equiv A =$

$= 1 - R - T$  входят коэффициенты отражения  $R$  и пропускания  $T$ . Для некогерентного света в приближении многократных внутренних отражений в плоскопараллельной пластинке с одинаковыми поверхностями имеем [3.18]

$$\varepsilon = (1 - R_0)[1 - \exp(-ah/\cos\varphi)][1 - R_0 \exp(-ah/\cos\varphi)] - 1, \quad (3.10)$$

где  $R_0 = [(n - 1)^2 + \kappa^2][(n + 1)^2 + \kappa^2]^{-1}$  — коэффициент отражения света от поверхности;  $\alpha$  [см<sup>-1</sup>] — линейный коэффициент поглощения;  $h$  — толщина пластинки;  $\varphi$  — угол между направлением распространения света в пластинке и нормалью к поверхности;  $n$  и  $\kappa$  действительная и мнимая части комплексного показателя преломления. При  $ah/\cos\varphi \ll 1$  получаем  $\varepsilon \approx ah/\cos\varphi$ . Излучение выходит из пластинки, если угол  $\varphi$  не превышает угла полного отражения  $\varphi_0 = \arcsin(1/n)$ , где  $n$  — показатель преломления материала пластинки. Для монокристалла кремния в ближнем и среднем ИК-диапазоне  $n \approx 3,45$ , т. е.  $\varphi_0 = 16,8^\circ$ . При этом для всех углов, при которых свет выходит из пластинки,  $\cos\varphi \geq 0,96 \approx 1$  и коэффициент излучения оптически тонкой ( $ah \ll 1$ ) пластинки выражается наиболее просто:

$$\varepsilon \approx ah. \quad (3.11)$$

Нагретое твердое тело может быть источником равновесного излучения (называемого также температурным или тепловым) только в том случае, когда имеются физические механизмы, обеспечивающие его поглощение в том же спектральном диапазоне. В полупроводниковых кристаллах излучение поглощается и испускается за счет нескольких основных механизмов: а) межзонных электронных переходов; б) колебаний кристаллической решетки; в) взаимодействия со свободными носителями заряда (внутризонные переходы). Рассмотрим соответствующие свойства монокристаллического кремния.

**Монокристаллы кремния.** Полосы поглощения колебаниями решетки в кремнии лежат в области длин волн  $8 \div 20$  мкм. Они являются

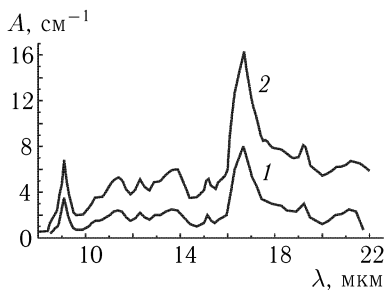


Рис. 3.15. Спектр поглощения света в среднем ИК-диапазоне монокристаллом кремния. Температура [K]: 300 (1), 600 (2)

весьма слабыми вследствие того, что при колебаниях одинаковых атомов вдоль соединяющей их прямой дипольный момент не изменяется. Коэффициент поглощения в максимумах полос составляет  $4 \div 8$  см<sup>-1</sup>, а в промежутках между полосами —  $1 \div 2$  см<sup>-1</sup>. Температурная зависимость решеточного поглощения близка к линейной [3.19]. На рис. 3.15 показан спектр поглощения света монокристаллом кремния в диапазоне длин волн  $8 \div 22$  мкм при температурах 300 и 600 К.



Межзонное поглощение кристаллов кремния в области  $\lambda \leq 1$  мкм характеризуется большими коэффициентами поглощения ( $10^3 \div 10^6$  см $^{-1}$ ), однако вклад межзонных переходов в тепловое излучение при низких температурах (300 ÷ 800 К) пренебрежимо мал из-за того, что при значительном удалении от максимума функции Планка (в области Вина) очень мала подинтегральная функция  $\varepsilon B$ . При повышении температуры кристалла коэффициент поглощения в области края межзонных переходов растет (это выглядит как сдвиг края поглощения в длинноволновую область) [3.20, 3.21].

Для слаболегированных кристаллов кремния (с концентрацией свободных носителей  $N \leq 10^{15}$  см $^{-3}$ ) поглощение ИК-излучения свободными носителями при комнатной температуре пренебрежимо мало (коэффициент поглощения не превышает  $10^{-3} \div 10^{-2}$  см $^{-1}$ ). Вследствие этого имеются окна полной прозрачности тонких (толщиной  $h = 0,3 \div 1$  мм) кремниевых пластин, лежащие в диапазонах  $\lambda = 1,2 \div 8$  мкм и  $\lambda \geq 20$  мкм. Концентрация свободных носителей быстро растет с температурой, и при температурах 450 ÷ 1000 К именно этим механизмом — рассеянием свободных носителей на колебаниях кристаллической решетки — определяется мощность теплового излучения монокристалла и ее характерная температурная зависимость [3.22]. При повышении температуры ширина окон прозрачности и величина прозрачности уменьшаются, и при температурах, превышающих 1000 К, кристалл кремния толщиной 0,3 ÷ 0,5 мм становится совершенно непрозрачным во всем оптическом диапазоне.

Коэффициент поглощения света монокристаллом кремния в среднем инфракрасном диапазоне (длины волн  $\lambda = 2 \div 25$  мкм), согласно модели Друде, пропорционален концентрации свободных носителей заряда и квадрату длины волны [3.23]:

$$\alpha \sim \lambda^2 [(N_e/m_e^2 \mu_e) + (N_h/m_h^2 \mu_h)]. \quad (3.12)$$

Произведения  $m^2 \mu$  для электронов и дырок не слишком отличаются друг от друга (для кремния отношение  $m_e^2 \mu_e / m_h^2 \mu_h \approx 1,34$ ). Поэтому концентрацию свободных носителей

$$N_e \approx N_h \sim \exp(-E_g/2kT) \quad (3.13)$$

можно вынести из-под интеграла (3.9). Коэффициент 2 в знаменателе показателя экспоненты (3.13) появился по той причине, что при поглощении энергии, равной ширине запрещенной зоны  $E_g$ , возникают сразу два свободных носителя заряда — электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне; таким образом, на создание одного свободного носителя затрачивается энергия  $E_g/2$ . На рис. 3.16 показаны температурные зависимости концентрации свободных носителей (примесных и собственных) для монокристалла Si.

Выражение  $D_E = \varepsilon \sigma T^4$  имеет смысл лишь в случае слабой зависимости коэффициента излучения от температуры. Поэтому сильная температурная зависимость поглощения света кристаллом в спектральной

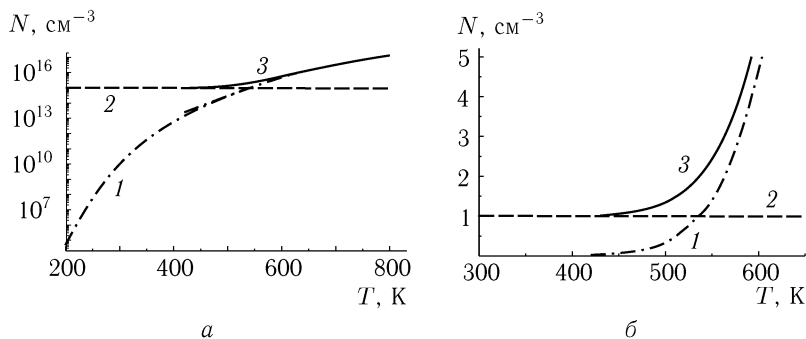


Рис. 3.16. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда в монокристалле кремния в логарифмическом (а) и линейном (б) масштабе по оси ординат (концентрация легирующей примеси —  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ); 1 — концентрация собственных носителей; 2 — концентрация примесных носителей; 3 — полная концентрация

области, содержащей максимум функции Планка, не позволяет оценивать излучаемую мощность с помощью модели серого тела. Вторая предпосылка модели серого излучателя состоит в слабой спектральной зависимости коэффициента излучения, т. е. выполнении условия  $\varepsilon(\lambda) \approx \approx \text{const}$  (если коэффициент излучения не зависит от  $\lambda$ , его можно вынести из-под интеграла (3.9)). Поскольку при температурах, превышающих 1000 К, как спектральная, так и температурная зависимости коэффициента излучения монокристаллов кремния с любым уровнем легирования практически отсутствуют, их излучательные свойства описываются моделью серого тела с коэффициентом излучения  $0,6 \div 0,7$  [3.24, 3.25].

Рассмотрим излучательные свойства монокристалла кремния при температурах  $300 \div 700$  К, характерных для экспериментов в газоразрядной плазме. Фактически выражение  $D_E = \varepsilon \sigma T^4$  является определением  $\varepsilon$  по известным значениям  $D_E$  и  $T$ . Данные по коэффициентам излучения кремния, приводимые в литературе, существенно различаются: например, для прозрачных в ИК-диапазоне тонких кристаллов кремния при  $T = 300 \div 500$  К получены значения  $\varepsilon \approx 0,5 \div 0,9$  [3.26];  $0,05$  [3.27];  $0,27$  [3.28];  $0,31$  [3.29];  $0,42$  [3.30];  $\leq 0,12$  [3.31];  $0,2 \div 0,4$  [3.32]. Однако почти все эти значения неверны и практически в каждой статье имеется отчетливая и легко выявляемая ошибка, связанная с тем, что роль какого-либо неучтенного теплового стока относят к действию излучательного теплоотвода. Из того, что радиационный механизм теплоотвода от более нагретого тела действует всегда, не следует, что он всегда является единственным или наиболее эффективным. Иногда при вычислениях тепловых радиационных потерь тонкого монокристалла ( $h \approx 0,5$  мм) при температурах  $T \leq 600$  К принимается значение  $\varepsilon \approx 0,6$  [3.33], характерное

для кристалла такой толщины лишь при высоких температурах ( $\geq 1000$  К). Очевидно, что в низкотемпературной области подобные вычисления приводят к величинам радиационных потерь, завышенным более чем на порядок.

Ниже будет показано, что экспериментальные результаты определения коэффициента излучения часто являются ошибочными, поскольку а) не учитывается контактный теплоотвод от кристалла и все тепловые потери связываются с излучением, что приводит к существенному завышению коэффициента излучения по сравнению с его действительным значением; б) неверно определяется мощность, передаваемая из разряда на поверхность; в) регистрируется отраженное от кристалла или проходящее сквозь него тепловое излучение других нагретых объектов, находящихся в реакторе и имеющих высокие коэффициенты излучения.

Утверждения о коэффициенте излучения кремния, достигающем или превышающем 0,3 при толщине образца 0,5 мм, опровергаются очевидным фактом: в среднем ИК-диапазоне монокристалл с концентрацией примесных носителей  $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при температурах  $300 \div 450$  К практически прозрачен. Последнее легко проверить с помощью тепловизора, нагревая кристалл путем пропускания через него электрического тока. При этом сквозь нагретый кристалл толщиной 0,5 мм можно увидеть ладонь руки, интенсивность излучения которой в диапазоне  $3 \div 5$  мкм существенно выше, несмотря на более низкую температуру.

На рис. 3.17 приведена кинетика остывания монокристалла кремния размером  $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$  и толщиной 0,47 мм после нагревания в кислородной плазме ВЧ-разряда при давлении 50 Па и выключения разряда. Кривая 1 получена экспериментально, а кривая 2 рассчитана на основе следующей модели: теплоотвод молекулярной теплопроводностью происходит с тем же коэффициентом теплоотдачи, что и для кривой 1 (нахождение коэффициента теплоотдачи и температуры газа в реакторе проведено по низкотемпературной части кривой  $T(t)$ , где не играет роли излучательный теплоотвод), а коэффициент излучения для радиационного теплоотвода принят равным  $\varepsilon = 0,3$ . Видно, что подобное

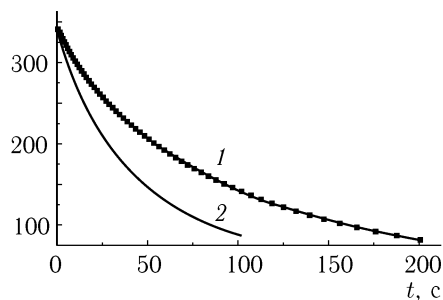


Рис. 3.17. Зависимость температуры монокристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,47 мм) от времени после выключения ВЧ-разряда в кислороде при давлении 40 Па: 1 — эксперимент; 2 — расчет в предположении, что коэффициент излучения кристалла равен 0,3

предположение приводит к существенному (в 2 раза) уменьшению времени остывания по сравнению с данными эксперимента. Таким образом, реальный коэффициент излучения тонкого кристалла кремния  $\varepsilon \ll 0,3$ .

Нахождение интегрального коэффициента излучения  $\varepsilon$  можно провести различными способами:

а) путем одновременного измерения стационарной температуры кристалла  $T$  и мощности теплового излучения  $D_E$  (с помощью неселективных приемников излучения в широком спектральном диапазоне и при разных углах относительно нормали к поверхности);

б) путем одновременного измерения стационарной температуры кристалла  $T$  и тепловой мощности  $D_h$ , подводимой к образцу (например, пропусканием электрического тока через кристалл; предполагается, что вся подводимая мощность отводится излучением, т. е.  $D_h = D_E$ );

в) путем одновременного измерения нестационарной температуры кристалла и ее производной (т. е. скорости уменьшения температуры  $dT/dt$ , пропорциональной излучаемой мощности  $D_E$ ).

Применение способов б и в требует, чтобы вся мощность, теряемая кристаллом, отводилась только излучением и чтобы отсутствовали другие, неучтенные тепловые стоки. Например, теплоотвод от калориметра за счет теплопроводности газа можно исключить, если в установке поддерживается низкое давление ( $p \leq 1$  Па). Теплоотвод в держатель можно уменьшить до пренебрежимо малого уровня, если держатель имеет малые размеры и изготовлен из материала с низкой теплопроводностью (плавленого кварца и т. д.). Однако экспериментальная проверка выполнения этого условия с целью получения количественных характеристик разных тепловых стоков бывает достаточно сложной.

В результате наиболее распространенным способом нахождения мощности, излучаемой кристаллом, является вычисление интеграла (3.9) или коэффициента излучения  $\varepsilon$  для разных температур [3.34, 3.35]. Проведем приближенное вычисление интеграла (3.9), считая угловое распределение излучения изотропным ( $m(\varphi) = 1$ ). По сравнению с ламбертовским излучателем изотропное приближение ведет к завышению излучаемой мощности. Это, однако, не имеет существенного значения, поскольку расчет поглощения света свободными носителями выполнен на основе классической модели Друде, которая в среднем ИК-диапазоне дает заниженные по сравнению с измеренными коэффициенты поглощения света (модель Друде хорошо описывает поглощение в дальней ИК-области, где несущественны квантовые эффекты). Таким образом, погрешности модели частично компенсируют друг друга. Кроме того, далее будут приведены результаты экспериментального измерения мощности, излучаемой калориметром. Цель приближенного расчета — сравнительная оценка вклада разных механизмов теплового излучения и качественное прогнозирование эффектов, связанных с излучательным теплоотводом от калориметра. В расчете учтены механизмы поглощения, обусловленные коле-

баниями решетки и рассеянием свободных носителей заряда. Верхним пределом интегрирования выбрана длина волны  $\lambda = 20$  мкм, которая при температурах  $300 \div 700$  К находится в области Релея–Джинса и достаточно далеко отстоит от максимума функции Планка ( $\lambda_{\max} \approx 3000/T$ , где температура выражена в градусах Кельвина, а длина волны — в микрометрах). Погрешность вычисления интеграла (3.9), связанная с отбрасыванием длинноволнового края спектрального диапазона, не превышает 30% при  $T = 300$  К и  $5 \div 7\%$  при  $T = 550 \div 800$  К. Нижний предел интегрирования — длина волны  $\lambda = 2$  мкм, лежащая достаточно далеко в виновской области, где функция Планка практически равна нулю. При нахождении полной мощности, излучаемой кристаллом, учтены две плоские поверхности, а также небольшая боковая поверхность, для которой коэффициент излучения достаточно высок вследствие большой оптической толщины кристалла в направлении, параллельном плоскости. Вычисление приводит к следующему очевидному результату: роль боковой поверхности увеличивается с понижением температуры и с уменьшением размеров образца до тех пор, пока толщина остается наименьшим размером.

Для монокристалла кремния тепловое излучение при низких температурах ( $T \leq 400 \div 450$  К) практически полностью локализовано в полосах поглощения света колебаниями решетки ( $\lambda = 8 \div 20$  мкм). При температурах  $T \geq 500 \div 550$  К излучают главным образом свободные носители заряда; при этом мощность радиационного теплоотвода пропорциональна концентрации носителей. На рисунках 3.18 и 3.19 приведены спектральные коэффициенты излучения монокристаллического кремния толщиной 0,5 мм, а также нормированные спектры

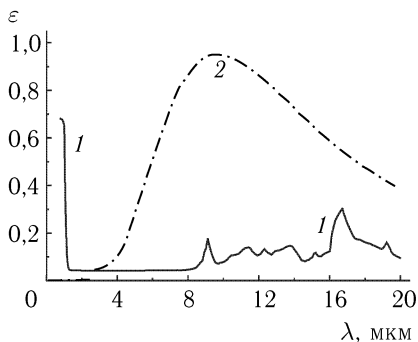


Рис. 3.18. Спектральный коэффициент излучения монокристалла кремния толщиной 0,5 мм (1) и нормированный спектр излучения АЧТ (2) при температуре 300 К

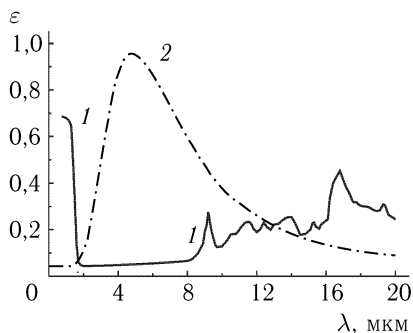


Рис. 3.19. Спектральный коэффициент излучения монокристалла кремния толщиной 0,5 мм (1) и нормированный спектр излучения АЧТ (2) при температуре 600 К

излучения абсолютно черного тела (АЧТ). На рисунках 3.20 и 3.21 приведены аналогичные зависимости для плавленого кварца толщиной 0,5 мм. В случае кварца коэффициент излучения  $\varepsilon(\lambda)$  почти не зависит от температуры; во всем спектральном диапазоне он намного выше, чем у кремния.

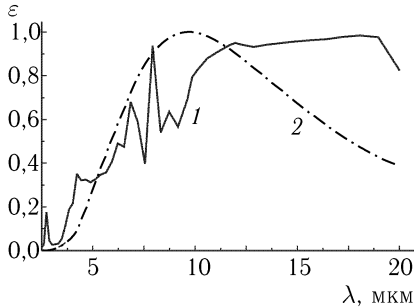


Рис. 3.20. Спектральный коэффициент излучения плавленого кварца толщиной 0,5 мм (1) и нормированный спектр излучения АЧТ (2) при температуре 300 К

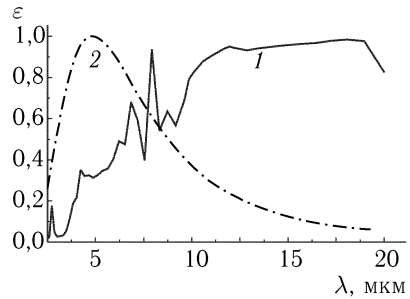


Рис. 3.21. Спектральный коэффициент излучения плавленого кварца толщиной 0,5 мм (1) и нормированный спектр излучения АЧТ (2) при температуре 600 К

В табл. 3.4 приведены безразмерные параметры, характеризующие распределение излучения АЧТ:  $R(\lambda)$  является отношением спектральной интенсивности его излучения (функции Планка) при длине волны  $\lambda$  к спектральной интенсивности в максимуме (при  $\lambda_{\max}$ ), а  $W(\lambda)$  — отношением интеграла от  $R(\lambda)$  по длине волны (от 0 до  $\lambda$ ) к интегралу по всему спектру. Например, отношение спектральной интенсивности излучения с длиной волны  $\lambda = 1,25\lambda_{\max}$  к интенсивности излучения с длиной волны  $\lambda_{\max}$  равно 0,9; мощность излучения в диапазоне спектра от 0 до  $\lambda = 1,25\lambda_{\max}$  составляет 41 % от полной мощности, излучаемой АЧТ.

Таблица 3.4. Относительная спектральная интенсивность  $R(\lambda)$  и относительная доля мощности  $W(\lambda)$  излучения АЧТ в интервале длин волн от 0 до  $\lambda$

$\lambda/\lambda_{\max}$	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,5	3	4
$R(\lambda)$	0,22	0,8	1	0,90	0,71	0,54	0,41	0,23	0,14	0,06
$W(\lambda)$	0,01	0,096	0,25	0,41	0,54	0,64	0,72	0,82	0,88	0,94

При  $T = 300$  К максимум функции Планка находится при  $\lambda_{\max} = 9,66$  мкм. В диапазоне длин волн  $\lambda \leq 8,5$  мкм ( $0,88\lambda_{\max}$ ) сосредоточено 17 % полной мощности, излучаемой АЧТ. В диапазоне  $\lambda \leq 20$  мкм ( $2,07\lambda_{\max}$ ) оно излучает 74 % полной мощности. На спектральный

диапазон  $8,5 \div 20$  мкм, в котором у монокристалла кремния имеются полосы поглощения, приходится 57 % всей мощности, излучаемой АЧТ. Среднее значение коэффициента излучения в пределах этого диапазона составляет примерно 0,05. Таким образом, каждая из поверхностей кристалла излучает тепловую мощность, не превышающую  $0,05 \cdot 0,57 \approx 0,03$  от мощности излучения АЧТ. Две поверхности кристалла излучают вдвое больше, т. е. около 6 % мощности, излучаемой абсолютно черным телом.

При  $T = 600$  К максимум функции Планка расположен при  $\lambda_{\max} = 4,83$  мкм. Проводя аналогичную оценку, получаем, что две поверхности кристалла излучают около 14 % полной мощности, излучаемой АЧТ при той же температуре.

Сравним результаты расчетов для кристалла кремния и АЧТ такой же площади в диапазоне температур  $550 \div 800$  К. Для этого представим рассчитанную зависимость в виде  $D_E \sim T^n$ , откуда будут ясны особенности излучения кристалла. Для кристалла размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,5 мм полная излучаемая мощность описывается выражением

$$P[\text{Вт}] \approx 7,9 \cdot 10^{-29} T^{10}. \quad (3.14)$$

Для кристалла такой же площади, но меньшей толщины ( $h = 0,35$  мм) получена зависимость

$$P[\text{Вт}] \approx 8,8 \cdot 10^{-32} T^{11}. \quad (3.15)$$

**Выводы.** Полученные результаты расчета позволяют сделать следующие выводы:

— слабелегированный тонкий кристалл кремния является неэффективным тепловым излучателем: при  $T \leq 600$  К излучаемая им мощность составляет менее 0,1 от мощности излучения АЧТ такой же площади;

— при повышении температуры слабелегированного кристалла кремния от комнатной коэффициент излучения вначале уменьшается, поскольку максимум функции Планка ( $\lambda_{\max} \approx 10$  мкм) смещается из области полос поглощения в область окна прозрачности, в которой механизмы излучения практически отсутствуют из-за того, что мала концентрация свободных носителей; при достижении температур, превышающих примерно 450 К, концентрация носителей увеличивается и начинает играть заметную, а затем и основную роль в радиационном теплоотводе; при этом коэффициент излучения быстро увеличивается с температурой;

— при  $T \leq 800$  К модель серого тела не является хорошим приближением для мощности излучения полупроводникового монокристалла, поскольку не выполняется ни одна из предпосылок этой модели (во-первых,  $\varepsilon(\lambda) \approx \text{const}$ , во-вторых,  $\varepsilon(T) \approx \text{const}$ ); интегральный коэффициент излучения при таком описании оказывается более сильной функцией температуры, чем  $T^4$ , и выражается зависимостью  $\varepsilon \sim T^m$ , где

$m \approx 6 \div 7$  (в диапазоне толщины кристалла  $0,35 \div 0,5$  мм); при этом излучаемая мощность ( $D_E \sim T^{4+m}$ ) меньше, чем в случае АЧТ;

— очень быстрое увеличение мощности излучения кристалла с температурой может приводить к излучательной стабилизации температуры калориметра в разряде, т. е. слабой зависимости установившейся температуры от мощности, передаваемой из разряда;

— потери на тепловое излучение необходимо измерять экспериментально для каждого калориметра, не полагаясь на литературные данные, которые для тонких слаболегированных кристаллов кремния даже при  $T = 300$  К дают разброс более чем на порядок величины: от  $\varepsilon \approx 0,05$  до  $\varepsilon \approx 0,7$ .

**Излучательная стабилизация температуры.** Излучательная стабилизация снижает чувствительность калориметрических измерений вблизи верхнего края температурного сканирования, поэтому рассмотрим ее более подробно. Установившаяся температура калориметра в разряде определяется балансом мощности, передаваемой на поверхность ( $D_1$ ) и отводимой излучением ( $D_E = \beta T^n$ ):

$$D_1 = \beta T^n, \quad (3.16)$$

где для монокристалла Si толщиной около 0,5 мм  $n = 10 \div 11$ . От подводимой мощности установившаяся температура зависит очень слабо:  $T \sim D_1^{1/n}$ . Для двух уровней  $D_1$ , отличающихся на 10%, отличие установившихся температур составляет менее 1% (для черного или серого тела, излучение которого следует зависимости  $D_E \sim T^4$ , отличие температур составляет в аналогичном случае 2,4%). Если основной канал подвода мощности связан с теплопроводностью нейтрального газа, уравнение баланса мощности имеет вид

$$\alpha(T_g - T) = \beta T^n. \quad (3.17)$$

Чувствительность установившейся температуры кристалла  $T$  к изменению температур газа  $T_g$  равна

$$dT/dT_g = [1 + (n\beta T^{n-1}/\alpha)]^{-1}. \quad (3.18)$$

Возможны два предельных случая, определяемые соотношением слагаемых в скобках. Если второе слагаемое значительно меньше единицы (предел низких температур газа), установившаяся температура кристалла равна температуре газа ( $T = T_g$ ), а чувствительность  $dT/dT_g \approx 1$ . В этом случае излучение не влияет на баланс мощности. В противоположном случае (в пределе высоких температур газа), когда  $n\beta T^{n-1}/\alpha \gg 1$ , получаем  $dT/dT_g \ll 1$ , т. е. установившаяся температура пластины ниже температуры газа и слабо от нее зависит. Таким образом, при повышении температуры кристалла уменьшается ее чувствительность к тепловому потоку. Отличия в несколько градусов температуры двух одинаковых калориметров в диапазоне  $600 \div 700$  К связаны с существенными отличиями мощности тепловых источников,



но различия мощности, передаваемой на их поверхности, маскируются низкой чувствительностью измерения в этой температурной области. Для преодоления указанной трудности необходимо проводить прямое экспериментальное измерение температурной зависимости мощности, чтобы учитывать тепловые потери с высокой точностью. Возможность повышения излучательного предела состоит в выборе материала калориметра с более широкой, чем у кремния, шириной запрещенной зоны; тогда концентрация свободных носителей, приводящая к излучательной стабилизации температуры, будет достигаться при более высоких температурах. Для этой цели подходит, например, арсенид галлия (GaAs) с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1,43$  эВ.

**Арсенид галлия.** У монокристалла GaAs в средней ИК-области (при  $\lambda \geq 17$  мкм) имеются сильные полосы поглощения света колебаниями решетки, но при  $T \geq 300$  К эти полосы расположены довольно далеко от максимума функции Планка. Поэтому и здесь основную роль в тепловом излучении играют свободные носители, концентрация которых достигает достаточной величины лишь при температурах около 1000 К (например, при 1000 К концентрация собственных носителей в GaAs составляет примерно  $3 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ , тогда как в Si эта концентрация достигается при 700 К). При более низких температурах высокоомный кристалл GaAs излучает еще меньше, чем кремний той же толщины. Последнее видно из сравнения рис. 3.18 и рис. 3.22, на котором показаны спектральный коэффициент излучения монокристалла GaAs толщиной 0,5 мм, а также нормированный спектр излучения АЧТ при 300 К и 600 К. При 300 К мощность теплового излучения одной поверхности кристалла GaAs составляет примерно 15 %, а при 600 К — примерно 4 % мощности излучения АЧТ такой же площади.

Из рис. 3.23 видно, что кристалл GaAs нагревается в разряде (температура газа  $T_g \approx 380^\circ\text{C}$ ) до более высокой температуры, чем крем-

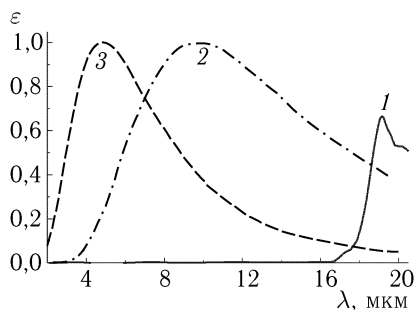


Рис. 3.22. Коэффициент излучения монокристалла GaAs толщиной 0,5 мм (1) и нормированные спектры излучения АЧТ при температурах 300 К (2) и 600 К (3)

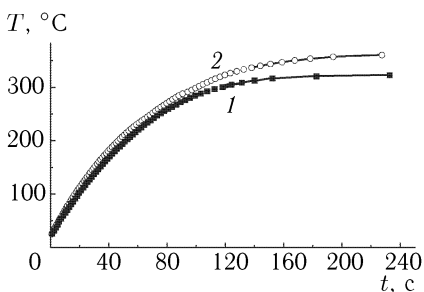


Рис. 3.23. Зависимость температуры монокристаллов кремния (1) и арсенида галлия (2) от времени после зажигания разряда в кислороде

ний: температура GaAs достигает  $360^\circ\text{C}$  и продолжает увеличиваться, тогда как Si нагревается до  $322^\circ\text{C}$ , после чего рост его температуры практически прекращается вследствие радиационного теплоотвода. Таким образом, кристалл GaAs в диапазоне температур  $T \leq 1000\text{ K}$  обладает меньшими радиационными потерями, чем Si.

**Экспериментальное определение  $\varepsilon$ .** Рассмотрим процедуру и результаты измерения температурной зависимости  $D_E(T)$  для монокристаллических калориметров (кремния и арсенида галлия) [3.22]. Для нахождения мощности радиационных потерь применялся метод сканирующей калориметрии, позволяющий разделять вклады разных механизмов теплообмена при их совместном действии. Разделение вкладов основывается на различии температурных зависимостей мощности, принимаемой калориметром при действии разных механизмов.

На рис. 3.24 показана зависимость температуры нагретого кристалла кремния (площадью  $2,7 \times 2,7\text{ см}^2$  и толщиной  $0,36\text{ мм}$ ) от времени после выключения разряда в азоте при давлении  $40\text{ Па}$ . Дифференцируя зависимость  $T(t)$  по времени, находим скорость изменения температуры  $dT/dt$  в любой момент времени. Исключая время из двух зависимостей, получаем температурную зависимость  $dT/dt$  (рис. 3.25). В области низких температур ( $T \leq 150 \div 180^\circ\text{C}$ ) зависимость  $dT/dt = f(T)$  является линейной и связана с теплоотводом за счет теплопроводности газа. В этом диапазоне температур радиационный теплоотвод не играет роли, поскольку из-за сильной температурной зависимости его мощность пренебрежимо мала. В области более высоких температур ( $T \geq 200^\circ\text{C}$ ) зависимость  $dT/dt = f(T)$  является нелинейной, что обусловлено влиянием радиационного теплоотвода. Полная мощность теплоотвода представляет собой сумму двух слагаемых, одно из которых описывается законом Ньютона,  $D = \alpha(T - T_g)$ , а другое является искомым радиационным теплоотводом. Высокотемпературная часть зависимости  $dT/dt = f(T)$  обусловлена сов-

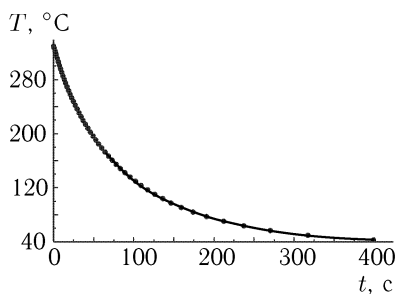


Рис. 3.24. Кинетика остывания кристалла Si после выключения разряда в азоте

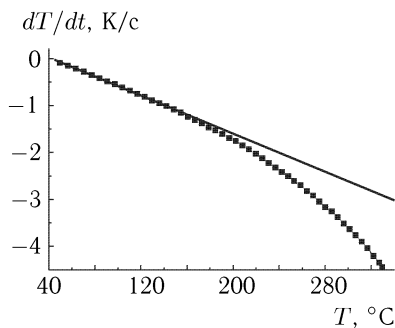


Рис. 3.25. Температурная зависимость скорости остывания калориметра после выключения разряда в азоте

местным действием излучательного и кондуктивного теплоотвода. Экстраполируя линейную зависимость в область высоких температур, находим при каждой температуре разность между экспериментально измеренной мощностью теплоотвода и мощностью ньютоновского стока. Полученная таким образом плотность мощности радиационного теплоотвода спрямляется в аррениусовых координатах (рис. 3.26). Видно, что радиационные потери растут с толщиной кристалла, т. е. носят объемный характер (это обусловлено малой оптической толщиной кристалла).

Полученные значения  $D_E$  относятся к кристаллу, имеющему две излучающие поверхности, т. е. каждая из поверхностей излучает вдвое меньше. Энергия активации близка к полуширине запрещенной зоны кремния: при усреднении по трем экспериментам для каждой из толщин получены следующие значения:  $\Delta E = 0,55 \pm 0,02$  эВ для Si толщиной 0,47 мм и  $\Delta E = 0,53 \pm 0,02$  эВ для Si толщиной 0,36 мм. Ширина запрещенной зоны монокристалла кремния  $E_g \approx 1,1$  эВ. Эмпирические аппроксимации  $D_E(T)$  имеют вид

$$D_E(\text{Вт/см}^2) \approx 3,2 \cdot 10^3 \exp(-6194/T) \quad (3.19)$$

для кристалла толщиной 0,36 мм;

$$D_E(\text{Вт/см}^2) \approx 7,0 \cdot 10^3 \exp(-6401/T) \quad (3.20)$$

для кристалла толщиной 0,47 мм.

В диапазоне  $T > 450$  К ответственными за тепловое излучение являются в основном свободные носители заряда. Аррениусовская температурная зависимость излучаемой мощности может наблюдаться в области не слишком высоких температур. Переход от предела малой оптической толщины ( $\alpha h \ll 1$ ) к пределу большой толщины ( $\alpha h \gg 1$ ) при  $T \geq 900 \div 1000$  К связан с приближением температурной зависимости радиационного теплоотвода к виду  $D = \varepsilon \sigma T^4$ , где  $\varepsilon \approx 0,7$ . Кроме того, для температурного диапазона, в котором зависимость имеет аррениусовский вид, существуют ограничения снизу. Во-первых, концентрация свободных носителей должна быть выше концентрации примесных (которая при  $T > 100$  К практически не зависит от темпе-

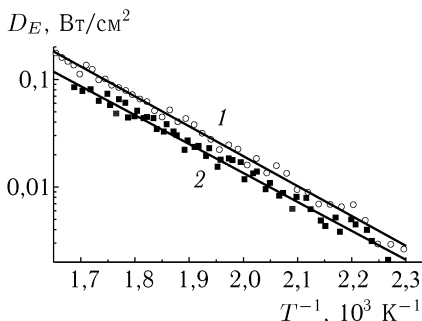


Рис. 3.26. Температурная зависимость мощности радиационного теплоотвода от монокристалла кремния толщиной 0,47 мм (1) и 0,36 мм (2)

ратуры). Во-вторых, поглощение света свободными носителями должно быть больше, чем его поглощение колебаниями решетки.

**Динамика радиационного теплоотвода.** На рис. 3.27 показаны зависимости температуры и мощности теплового излучения монокристалла кремния от времени после зажигания и выключения

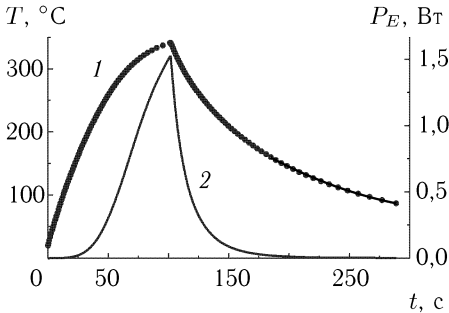


Рис. 3.27. Зависимость температуры (1) и мощности теплового излучения (2) монокристалла кремния от времени после зажигания и выключения ВЧ-разряда в азоте при давлении 50 Па. Размеры кристалла —  $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ , толщина — 0,47 мм

ВЧ-разряда в азоте при давлении 50 Па. Увеличение температуры после зажигания разряда происходит с конечной скоростью, которая уменьшается во времени вследствие того, что уменьшается тепловой поток, связанный с теплопроводностью газа. Излучаемая мощность при  $t = 0$  строго равна нулю; ее нарастание во времени начинается с нулевой скоростью. Влияние излучаемой мощности на кинетику нагревания калориметра начинается с запаздыванием относительно зависимости  $T(t)$ ; при  $t = 65 \text{ с}$  имеется точка перегиба, т. е. достигнута максимальная скорость прироста мощности.

Излучаемая мощность увеличивается и уменьшается намного быстрее, чем температура. Это проявляется в меньших временах нарастания и спада мощности по сравнению с временами нарастания и спада температуры. Полуширина кривой  $T(t)$  равна примерно 150 с, полуширина кривой  $P_E(t)$  втрое меньше ( $\approx 45 \text{ с}$ ). Режим излучательной стабилизации температуры калориметра ( $dT/dt \approx 0$ ) в данном случае достигнут не был.

**Влияние отражающих поверхностей на радиационный теплоотвод.** Поскольку эксперименты проводят в реакторе, необходимо рассмотреть влияние на радиационный теплоотвод стенок, окружающих калориметр: насколько отличаются условия излучения в замкнутом объеме от условий в отсутствие стенок? Приведенная степень черноты  $\varepsilon^*$  системы калориметр–реактор определяется выражением [3.36]

$$\varepsilon^* = [\varepsilon_1^{-1} + (\varepsilon_2^{-1} - 1)(S_1/S_2)]^{-1}, \quad (3.21)$$

где индекс 1 относится к калориметру, а индекс 2 — к стенкам реактора. Например, для калориметра площадью  $S_1 \leq 10 \text{ см}^2$  в кварцевом ( $\varepsilon_2 \approx 0,8$ ) реакторе площадью  $S_2 \approx 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2$  получаем  $\varepsilon^* \approx \varepsilon_1$ . Излучение калориметра в реакторе большой площади происходит так же, как и в неограниченном пространстве: оно полностью поглощается. Причи-

на, по которой стенки реактора можно считать абсолютно черным телом, связана с большим отношением площадей стенок и калориметра: излучение калориметра, падающее на стенку, многократно переотражается и поглощается последней, не попадая обратно на кристалл.

В случае одинаковых площадей  $S_1$  и  $S_2$  (при размещении калориметра на плоском держателе) и существенной разницы в коэффициентах излучения величина  $\varepsilon^*$  определяется в основном наименьшим из этих коэффициентов. Например, для кварцевого ( $\varepsilon_2 \approx 0,8$ ) калориметра на алюминиевом ( $\varepsilon_2 \approx 0,05$ ) держателе получаем  $\varepsilon^* \approx 0,05$ , что связано с высокой отражательной способностью алюминия.

Влияние температуры стенок на радиационный теплоотвод от калориметра можно оценить следующим образом:

$$D_E = \varepsilon_1 \sigma (T_1^4 - T_2^4) = \varepsilon_1 \sigma T_1^4 [1 - (T_2/T_1)^4]. \quad (3.22)$$

При  $T_2 = 300$  К выражение в квадратных скобках принимает значение 0,68 при  $T_1 = 400$  К; 0,87 при  $T_1 = 500$  К и 0,94 при  $T_1 = 600$  К. Таким образом, при высоких температурах калориметра излучение стенок несущественно. Однако при понижении температуры калориметра роль излучения стенок увеличивается и остывание происходит медленнее, чем при излучении в неограниченное пространство.

**Тонкие пленки на поверхности.** Тонкие пленки на поверхности калориметра (как просветляющие, так и отражающие), наносимые для изменения каталитических свойств поверхности или проведения плазмохимических реакций, могут заметно влиять на излучаемую мощность [3.37–3.40]. Наиболее надежный способ определения радиационных потерь заключается в их измерении в каждом эксперименте для каждого образца.

Причины влияния пленок на радиационный теплоотвод обусловлены тем, что

- прозрачные пленки на поверхности кристалла изменяют коэффициенты отражения, пропускания и поглощения структуры вследствие интерференции света (только при очень малой толщине,  $h \ll \lambda/4n$ , пленка не влияет на коэффициент излучения);

- пленки из материалов, обладающих сильным поглощением в ИК-диапазоне, даже при небольшой толщине могут существенно увеличить коэффициент излучения структуры пленка–подложка (например, пленки  $\text{SiO}_2$  или органических полимеров);

- сильно отражающие (металлические) пленки на поверхности полупрозрачного кристалла могут по-разному (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения) влиять на коэффициент излучения одной (покрытой) поверхности, но всегда увеличивают коэффициент излучения второй (непокрытой) поверхности калориметра.

На рис. 3.28 приведены спектры пропускания монокристалла Si толщиной 0,45 мм и такого же кристалла, на поверхность которого нанесена полиимидная пленка толщиной 1 мкм. Наблюдаются сильные полосы поглощения полимера в диапазоне  $6 \div 20$  мкм, приводящего

к существенному увеличению коэффициента излучения калориметра по сравнению с монокристаллом без пленки. На рис. 3.29 показана кинетика нагревания в одинаковых условиях кристалла Si без пленки,

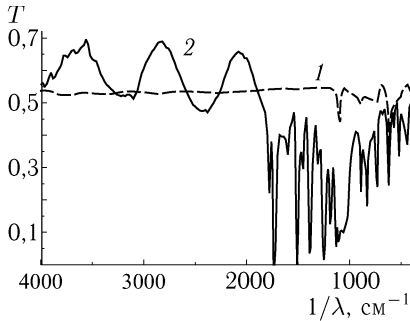


Рис. 3.28. Спектры пропускания монокристалла кремния (1) и такого же кристалла с нанесенной на одну из поверхностей полиимидной пленкой (2). Толщина кристалла — 0,46 мм; толщина пленки — 2 мкм

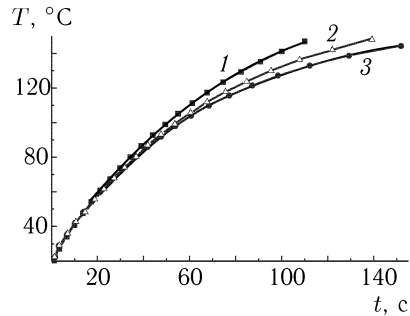


Рис. 3.29. Нагревание в плазме ВЧ-разряда монокристалла Si (1) и такого же монокристалла с нанесенной пленкой полиимида толщиной [мкм]: 1,5 (2) и 2,5 (3). Толщина кристалла — 0,46 мм

а также с пленками полиимида разной толщины. Скорость нагревания уменьшается с ростом толщины полиимидной пленки, что обусловлено тепловым излучением калориметра.

На рис. 3.30 приведены полученные экспериментально температурные зависимости мощности радиационного теплоотода от монокристалла кремния толщиной 0,85 мм и такого же кристалла с пленкой платины на одной из поверхностей. Тепловое излучение калориметра с металлической пленкой на одной из поверхностей состоит из трех слагаемых: со стороны непокрытой поверхности калориметра излучают как пленка (сквозь оптически тонкий кристалл), так и сам монокристалл; с противоположной поверхности калориметра излучает только пленка. В температурном диапазоне 300 ÷ 650 К мощность радиационного теплоотода от калориметра с платиновой пленкой выше, чем от кристалла без пленки. Она существенно отличается от аррениусовской температурной зависимости. Вычислить такую зависимость сложнее, чем измерить.

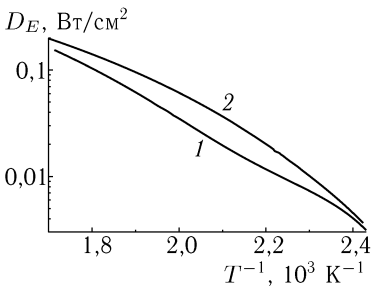


Рис. 3.30. Температурная зависимость мощности радиационного теплоотода от монокристалла Si (1) и такого же кристалла с нанесенной на одну из поверхностей пленкой платины толщиной 0,2 мкм (2)

В табл. 3.5 приведены ориентировочные значения интегральных полусферических коэффициентов излучения для разных металлов при двух температурах. Коэффициент излучения тонких пленок при толщине, превышающей  $0,1 \div 0,3$  мкм, практически не отличается от коэффициента излучения массивного образца. Отличия коэффициентов излучения металлических пленок, нанесенных разными методами, могут быть связаны с различиями в их микроструктуре и составе примесей. Увеличение коэффициента излучения при нагревании обусловлено тем, что электрическая проводимость металлов с температурой уменьшается.

Таблица 3.5. Интегральный полусферический коэффициент теплового излучения металлов при температурах 300 и 600 K

	Al	Ni	Cu	Ag	Au	Pt	W
$\varepsilon$ (300 K)	0,025	0,068	0,024	0,019	0,025	0,041	0,035
$\varepsilon$ (600 K)	0,046	0,099	0,036	0,029	0,038	0,075	0,072

**Шероховатая поверхность кристалла.** Шероховатость поверхности непрозрачного и частично прозрачного материала приводит к увеличению коэффициента излучения. Это обусловлено двумя причинами: 1) часть фотонов, отраженных от выступов микрорельефа поверхности, взаимодействует с ней еще один или несколько раз, попадая после рассеяния на соседние выступы; в результате вероятность поглощения увеличивается; 2) если из полированного образца выходят только те фотоны, которые падают на поверхность под углами, меньшими угла полного отражения (для кремния он составляет  $17^\circ$ ), то для образца с шероховатой поверхностью имеется ненулевая вероятность выхода фотона при его падении на поверхность под любым углом.

Вычислить значение  $\varepsilon$  для кристалла с шероховатой поверхностью довольно сложно, поскольку для этого необходимо определить коэффициенты отражения и пропускания с учетом рассеяния света. Измерения отражательной способности шероховатых монокристаллов в области края поглощения ( $\lambda \approx 0,8 \div 1,1$  мкм) показали, что их коэффициент излучения примерно на 0,1 превышает коэффициент излучения полированных кристаллов [3.41].

В спектральной области, в которой кристалл прозрачен, шероховатость не приводит к увеличению коэффициента излучения, поскольку в этой области отсутствуют физические механизмы излучения, и шероховатость поверхности не может обеспечить их появления. В работе [3.28] при определении коэффициента излучения монокристалла кремния с шероховатой поверхностью допущена ошибка: авторы записывают уравнение баланса в виде  $A + R + T = 1$ , а коэффициенты отражения и пропускания измеряют в диапазоне  $\lambda = 2,5 \div 30$  мкм. В уравнении баланса не учтено рассеяние света шероховатой по-

верхностью, не регистрируемое спектрофотометром с малой апертурой (прибор работает с параллельным пучком света, а рассеянное излучение отклоняется от первоначального направления на значительные углы и не попадает на фотоприемник). Для условий проведенного эксперимента уравнение баланса имеет вид  $A + R + T + S = 1$ , где  $S$  — коэффициент рассеяния. Завышенное значение  $\varepsilon \equiv A = 1 - R - T$  получено потому, что фактически определялась не величина  $A$ , а сумма  $A + S$ , причем потери на рассеяние были отнесены к поглощению света. Найденное в работе значение  $\varepsilon = 0,27$  не согласуется с тем фактом, что в среднем ИК-диапазоне слабелегированный кристалл практически не поглощает свет.

Особым видом шероховатости можно считать микроструктуры на лицевой поверхности кристалла, когда на ней образованы периодические неоднородности из разных материалов (полупроводниковых активных элементов, металлических проводников, диэлектрической изоляции) с разными излучательными свойствами. Кроме того, размеры каждого из элементов структуры существенно (на порядок) меньше длин волн теплового излучения в материале.

**3.5.2. Контактный теплоотвод.** Тепловой контакт между плоским калориметром, роль которого выполняет полупроводниковая пластина, свободно лежащая на плоском горизонтальном держателе (например, ВЧ-электроде), и поверхностью держателя практически всегда осуществляется в трех точках, расположенных случайным образом и обеспечивающих механическое равновесие [3.39]. Это легко установить, наблюдая интерференционные полосы равной толщины в окрестности точек контакта между монокристаллом и полированной стеклянной пластиной. Площадь контактирующих участков неизвестна, но в любом случае пренебрежимо мала по сравнению с площадью кристалла, что видно из профилограммы области контакта [3.42]. При очень низких давлениях газа в реакторе и в зазоре между кристаллом и держателем основной вклад в теплоотвод вносят именно точечные контакты. Если тепловой поток из плазмы на лицевую поверхность однороден по площади, распределение температуры по площади кристалла в процессе нагрева является неоднородным и определяется пространственным расположением трех точек контакта. Поскольку тепловые потоки в пластине направлены параллельно поверхности к точкам теплового контакта, появляются и аналогичные составляющие полного теплового сопротивления. Возможно, из-за термодформации пластины локализация точек контакта при нагревании изменяется.

Рассмотрим одномерную задачу теплообмена в системе подложка–держатель. Такая задача позволяет выявить основные особенности в характере распределения температуры по пластине, но не требует численного решения уравнения теплопроводности.

Пусть пластина длиной  $L$  и толщиной  $h$  ориентирована вдоль оси координат  $x$ . В точках с координатами  $x_1$  и  $x_2$  имеются тепловые



контакты с держателем по всей ширине пластины (это допущение приводит к понижению температуры по сравнению со случаем точечных контактов). Из плазмы падает тепловой поток с плотностью  $D$  [Вт/см<sup>2</sup>], не зависящей от температуры. В зазоре между пластиной и держателем находится газ, обеспечивающий распределенный теплоотвод с коэффициентом теплоотдачи  $\alpha$  [Вт/см<sup>2</sup> · К]. Найдем распределение температуры пластины  $T(x)$ , считая, что по толщине температура одинакова. Уравнение теплового баланса пластины записывается как

$$D - \alpha(T - T_0) + \lambda h(d^2 T/dx^2) = 0,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала пластины. Граничные условия имеют следующий вид: в точках контакта  $x_1$  и  $x_2$  температура равна температуре держателя  $T_0$ , в точках  $x = 0$ ,  $x = L$  и  $x_0 = (x_1 + x_2)/2$  поток тепла вдоль пластины равен нулю. Решением уравнения является

$$T(z) = T_0 + (D/\alpha)[1 - \text{ch}(z|a|^{1/2})/\text{ch}(z_1|a|^{1/2})],$$

где  $\text{ch } A = [\exp(A) + \exp(-A)]/2$ ;  $z = x$  при  $0 \leq x \leq x_0$ ,  $x - x_0$  при  $x_1 < x \leq x_2$  и  $L - x$  при  $x_2 < x \leq L$ ;  $z_1 = x_1$  при  $0 \leq x \leq x_1$ ,  $(x_2 - x_1)/2$  при  $x_1 < x \leq x_2$  и  $L - x_2$  при  $x_2 < x \leq L$ .

На рис. 3.31 показаны распределения температуры вдоль пластины для трех случаев расположения контактов. Наиболее неблагоприятными положениями точек контакта, приводящими к наибольшей неоднородности температуры, являются следующие: а) обе точки расположены на краях пластины (величина  $T_{\max}$  относится к этому

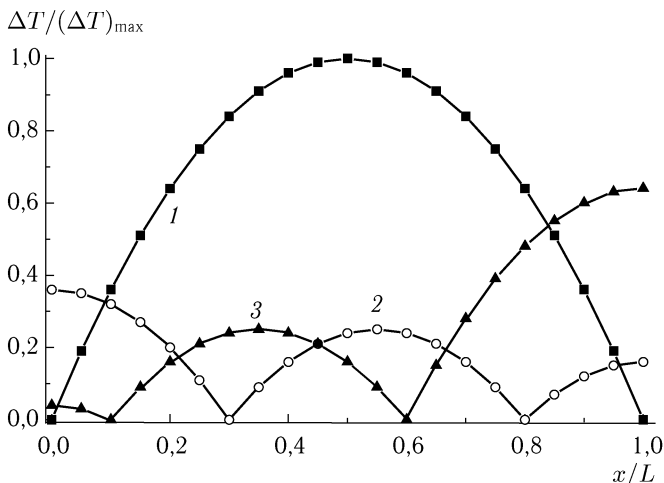


Рис. 3.31. Распределение температуры по пластине при различных положениях ее контактов с держателем:  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = L$  (1);  $x_1 = 0,3L$ ,  $x_2 = 0,8L$  (2);  $x_1 = 0,1L$ ,  $x_2 = 0,6L$  (3)

случаю); б) обе точки находятся вблизи координаты  $x = L/2$ . Неоднородность температуры минимальна, если точки контакта расположены на расстояниях  $L/4$  от краев пластины. На рис. 3.32 показана зависимость максимальной температуры в случаях наилучшего и наихудшего

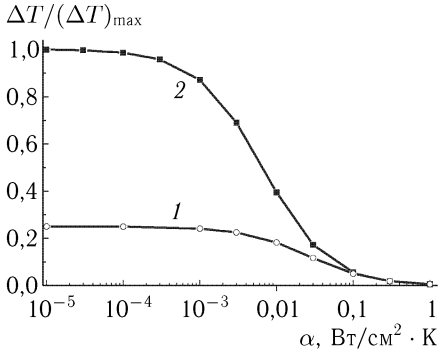


Рис. 3.32. Максимальная разность температур на пластинах с наилучшим (1) и наихудшим (2) расположением точек контакта

расположения точек контакта от коэффициента теплоотдачи через газ в зазоре. При  $\alpha < 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>·К существенен только теплоотвод через точки контакта и максимальная температура определяется их положением на пластине. При  $\alpha > 10^{-1}$  Вт/см<sup>2</sup>·К основную роль играет теплоотвод через газ, а влияние расположения точечных контактов не имеет значения. При любых других положениях точек контакта максимальная температура находится между предельными значениями, показанными на графике.

Проиллюстрируем расположение точек контакта для круглой пластины примерами, для которых возможно аналитическое решение.

1. Для пластины диаметром  $d = 10$  см, свободно лежащей выпуклостью вниз на держателе, с контактном теплоотводом в центре пластины (в отсутствие теплоотвода через газ) при  $D = 0,5$  Вт/см<sup>2</sup> получаем  $\Delta T \approx 300$  К.

2. Для той же пластины, прижатой к держателю по всему периметру,  $\Delta T \approx 45$  К.

3. Если пластина лежит на теплопроводящем кольце диаметром  $0,61d$ , то  $\Delta T \approx 16$  К.

Вследствие того что в реальных условиях контакт имеется только в отдельных точках, величины  $\Delta T$  для двух последних случаев будут выше. Увеличение числа точек контакта существенным образом уменьшает неоднородность температуры по пластине.

Оценки, выполненные на основе экспериментальных данных по скорости остывания кристалла Si диаметром 10 см на электроде после выключения разряда, дают тепловое сопротивление контактов  $R_c = (\alpha S)^{-1} \approx 5 \div 10$  К/Вт. Оценка, основанная на результатах численного моделирования температурного поля кристалла, лежащего на электроде, дает при оптимальном расположении точек контакта значение  $R_c \approx 3,3$  К/Вт. Отсюда получаем, что при мощности  $P = 100$  Вт, передаваемой из разряда на поверхность кристалла, разность температур кристалла и держателя в установившемся режиме составляет  $\Delta T = R_c P \geq 330$  К. Для кремниевой пластины диаметром 76 мм

коэффициент теплоотдачи через три точечных контакта можно найти путем экстраполяции данных (в пределе нулевого давления газа в зазоре) [3.43]. Получаем  $\alpha = 8,2 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К, откуда тепловое сопротивление  $R_c = 27$  К/Вт. Эти оценки дают представление о низкой эффективности теплового стока через точки контакта.

Вместе с тем полное пренебрежение вкладом теплового стока через точки контакта может привести к грубым ошибкам при определении роли радиационного теплоотвода, который при низких температурах является гораздо менее эффективным. Например, на основании ошибочной гипотезы о несущественном вкладе теплоотвода через контакты и решающей роли радиационного теплоотвода от кристалла, лежащего при давлении 0,013 Па на ВЧ-электроде в разряде, при температурах  $370 \div 470$  К получено значение коэффициента излучения  $\varepsilon = D[2\sigma(T_2^4 - T_1^4)]^{-1} \approx 0,31$  [3.29], завышенное примерно на порядок по сравнению с действительным коэффициентом излучения оптически тонкого монокристалла кремния (здесь  $D$  — плотность мощности, передаваемой из разряда на поверхность;  $T_2$  — установившаяся температура кристалла;  $T_1$  — температура держателя).

На рис. 3.33 построены температурные зависимости скорости нагревания кристалла, полученные дифференцированием кривых  $T(t)$ , приведенных в статье [3.29]. Видно, что нелинейное уменьшение скорости нагревания, вызванное радиационным теплоотводом, при повышении температуры кристалла отсутствует (наблюдается отклонение в обратную сторону, связанное, вероятно, с нагреванием электрода, на котором расположен кристалл). Таким образом, предположение о доминирующей роли радиационного теплоотвода опровергнуто путем простой обработки экспериментальных данных.

На рис. 3.34 показаны зависимости четвертой степени и квадрата установившейся температуры кристалла от плотности мощности, передаваемой на его поверхность. Поскольку температура изменяется в небольшом интервале, обе зависимости —  $T^4(D)$  и  $T^2(D)$  — спрямляются практически одинаково. Поэтому возможность построения линейной зависимости  $T^4(D)$  не является обоснованием того, что основную роль в теплоотводе играет излучение кристалла. Коэффициенты излучения  $\varepsilon = 0,37 \pm 0,01$  и  $\varepsilon = 0,25 \pm 0,01$ , полученные с помощью зависимостей  $T^4(D)$  таким же способом, как и в [3.29], яв-

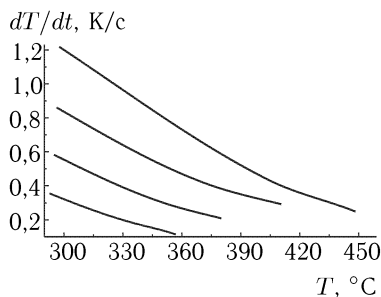


Рис. 3.33. Температурная зависимость скорости нагревания  $dT/dt$  монокристалла кремния в азотной плазме (0,013 Па) при разных потенциалах самосмещения. График построен путем дифференцирования зависимостей  $T(t)$ , приведенных в [3.29]

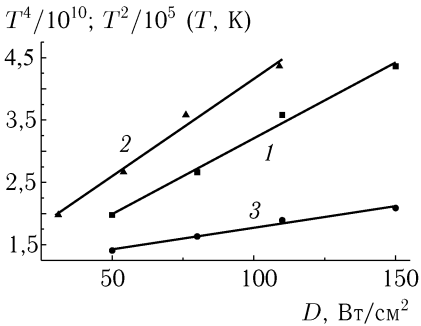


Рис. 3.34. Зависимость четвертой (1, 2) и второй (3) степени установившейся температуры кристалла кремния от плотности мощности, передаваемой на его поверхность из плазмы. Значения установившейся температуры получены с помощью аппроксимаций  $dT/dt = A - BT$ ; значения  $D$  взяты из [3.29] (рис. 2) (1, 3) и получены определением начальных скоростей нагрева кристаллов по формуле  $D = cph(dT/dt)$  (2)

ляются правдоподобными, но неверными. Постулировав действие лишь излучательного теплоотвода, получить правдоподобное значение  $\varepsilon < 1$  можно во всех случаях, в которых мощность тепловых стоков мала (например, при низких давлениях в реакторе и в зазоре между кристаллом и держателем). Обнаружить, что гипотеза об излучательном теплоотводе неверна, можно в тех случаях, когда имеется достаточно эффективный, но неучтенный теплоотвод посредством молекулярной теплопроводности в зазоре; при этом разность температур кристалла и держателя мала и при вычислениях получают очевидные ошибочные значения  $\varepsilon \gg 1$ .

В [3.32] неверный вывод о механизме теплоотвода от кристалла сделан на основании сравнения кинетики нагревания в разряде низкого давления ( $1 \div 10$  Па) для двух случаев: когда кристалл лежит на электроде и когда он лежит на трех маленьких кусочках кремния толщиной 0,4 мм. В обоих случаях кинетика одинакова, хотя площадь контакта (как ошибочно считает автор) уменьшилась в 100 раз. Приняв излучение в качестве основного механизма теплоотвода, автор находит, что коэффициент излучения при температурах  $315 \div 463$  К не зависит от температуры, и получает завышенное значение  $\varepsilon \approx 0,2 \div 0,4$ . На самом деле в обоих случаях — при расположении образца на электроде и на трех кусочках кремния — остывание осуществляется через три точки контакта и через газовый зазор между кристаллом и держателем. Каждый кусочек имеет три точки контакта с электродом, тогда как кристалл имеет с каждым из кусочков по одной точке контакта. Поэтому основное тепловое сопротивление в цепи кристалл–держатель по-прежнему локализовано в точечных контактах кристалла с каждым из кусочков кремния, а полное тепловое сопротивление цепи вырастает не в 2 раза, а всего на 30%. Подтверждением того, что излучательный теплоотвод не играет роли, является следующее наблюдение: тепловые потери образца, расположенного на алюминиевом ( $\varepsilon \leq 0,1$ ) и на графитовом ( $\varepsilon \geq 0,8$ ) электродах, одинаковы. Если бы излучательный теплоотвод оказывал существенное влияние, такая замена электрода привела бы к заметному изменению

скорости нагревания и установившейся температуры. При зачернении тыльной поверхности кристалла автор [3.32] получил значение  $\varepsilon \approx 0,96$ . Однако это очередная ошибка, связанная со следованием неверной гипотезе. При любом покрытии на одной из поверхностей коэффициент излучения всего кристалла не может быть больше, чем  $1 - R_0 \approx 0,7$ , где  $R_0 \approx 0,3$  — коэффициент отражения второй поверхности. Наблюдаемое увеличение тепловых потерь можно объяснить тем, что при нанесении покрытия увеличилось число точек контакта между кристаллом и держателем. То, что полученная величина  $\varepsilon$  не превышает единицы, является случайностью, не позволившей выявить ошибку. При дальнейшем улучшении теплового контакта между кристаллом и держателем можно, как и в предыдущем случае, получить значение  $\varepsilon > 1$ , если интерпретировать полученные данные на основе неверной гипотезы об излучательном теплоотводе.

**3.5.3. Тепловое сопротивление калориметра.** Перепад температур по толщине монокристалла Si ( $h = 0,5$  мм), расположенного на плоском держателе в плазмохимическом реакторе, обычно не превышает десятых долей градуса, поскольку тепловое сопротивление кристалла мало:  $R = h(\lambda S)^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-4}$  К/Вт при  $T = 300$  К и  $R \approx 10^{-3}$  К/Вт при  $T = 600$  К. При  $P = 100$  Вт разность температур  $\Delta T = RP$  на двух поверхностях пластины составляет 0,04 К при 300 К и 0,1 К при 600 К. Вследствие высокой теплопроводности кремния большой перепад температур по толщине пластины невозможно создать даже при мощности  $P \approx 1$  кВт, что является верхним пределом для плазмохимических реакторов микротехнологии.

Для пластины плавного кварца такой же толщины  $R \approx 8 \times 10^{-2}$  К/Вт при 300 К и уменьшается при нагревании. При одинаковой мощности, падающей на одну поверхность каждой из пластин и отводимой от второй ее поверхности, перепад температур по толщине кварцевой пластины примерно на два порядка выше, чем для кремниевой.

Если на поверхности пластины имеется пленка, структуру можно представить в виде тепловой цепи из двух последовательно соединенных сопротивлений —  $R_1$  и  $R_2$ . При этом полное сопротивление структуры  $R = R_1 + R_2 = S^{-1}(h_1/\lambda_1 + h_2/\lambda_2)$ . Для структуры, состоящей из пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 0,5 мкм и кремниевой пластины толщиной 0,5 мм, отношение сопротивлений пленки  $R_1$  и подложки  $R_2$  существенно меньше единицы:  $R_1/R_2 \approx 0,2$ . При  $P = 100$  Вт перепады температур составляют  $(\Delta T)_1 \approx 8 \cdot 10^{-3}$  К и  $(\Delta T)_2 \approx 4 \cdot 10^{-2}$  К. Таким образом, тонкая пленка неорганического диэлектрика имеет низкое тепловое сопротивление и не является теплоизолятором. Для структуры, состоящей из полимерной пленки и кремниевой подложки, тепловые сопротивления сравнимы:  $R_1/R_2 \approx 1$ . В дальнейшем тепловое сопротивление пластины можно положить равным нулю, поскольку оно намного меньше сопротивления контактов и газового зазора.

**3.5.4. Теплоотвод через газовый зазор.** Практически по всей площади кристалл отделен от держателя зазором, толщина которого непостоянна по площади кристалла и лежит обычно в диапазоне от 1 до 50 мкм для кристаллов диаметром 10 см. Рассмотрим теплоотвод от кристалла через такой зазор, считая, что точек механического контакта нет, а в зазоре находится газ при температуре  $T_g = 0,5(T_c + T_0)$ , где  $T_c$  — температура поверхности кристалла,  $T_0$  — температура поверхности держателя. Если пластина свободно лежит на держателе, давления газа в зазоре и в реакторе совпадают. При наличии герметичного прижима по периметру пластины давление газа в зазоре может быть выше, чем в реакторе (например, при давлении рабочего газа в реакторе менее  $10^{-2}$  Торр давление гелия в зазоре может достигать 10 Торр).

**Свободномолекулярный режим.** Если длина свободного пробега  $\lambda_p$  частиц больше толщины зазора  $h$ , коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  определяется из кинетических представлений:  $\alpha = 0,25nvc_p\gamma$ , где  $n = p/kT_g$  — концентрация частиц;  $v = (8kT_g/\pi m)^{1/2}$  — их средняя скорость;  $c_p$  — теплоемкость одной частицы;  $\gamma$  — коэффициент тепловой аккомодации. Для одноатомных газов  $c_p = 2,5k$ , для двухатомных  $c_p = 3,5k$  (добавились две вращательные степени свободы), для трехатомных (и более)  $c_p = 4k$  (добавилась еще одна вращательная степень свободы). Колебательные степени свободы молекул в теплопереносе не участвуют, так как температура поверхности мала по сравнению с  $h\omega/k$ , где  $h\omega$  — энергия колебательного кванта.

Поскольку  $R_g = (\alpha S)^{-1} \sim (mT_g)^{1/2} p^{-1} c_p^{-1}$ , тепловое сопротивление тем меньше, чем более легкие частицы находятся в зазоре. При одинаковых условиях сопротивление зазора, содержащего гелий, в 1,9 раза меньше сопротивления зазора, заполненного азотом, и в 3,2 раза меньше сопротивления зазора с аргоном (во всех случаях считалось, что  $\gamma = 1$ ).

Перечислим особенности теплоотвода в свободномолекулярном режиме: а)  $R_g$  не зависит от толщины зазора; б)  $R_g$  обратно пропорционально давлению газа; в)  $R_g$  уменьшается с понижением температуры газа как  $T_g^{1/2}$ , что обусловлено ростом концентрации частиц.

Указанный режим осуществляется при давлениях  $p < kT_g/\sigma h$ , где  $\sigma$  — площадь газокинетического сечения частиц. Теплопроводность газа в зазоре вносит основной вклад в теплоотвод от кристалла, когда  $R_g < R_c$ . Для кристаллов диаметром 10 см это условие выполняется при давлениях, превосходящих  $20 \div 30$  Па.

Для свободномолекулярного режима (при давлении газа 133 Па в зазоре толщиной 30 мкм) получаем  $R_g \approx 0,36$  К/Вт для гелия,  $R_g \approx 0,71$  К/Вт для азота,  $R_g \approx 1,16$  К/Вт для аргона,  $R_g \approx 1,06$  К/Вт для  $\text{CF}_4$ ,  $R_g \approx 1,38$  К/Вт для  $\text{SF}_6$ . Немонотонный рост  $R_g$  с увеличением массы частиц обусловлен их разной теплоемкостью. В этом режиме тепловая мощность 100 Вт, передаваемая из разряда, приводит

к возникновению температурных перепадов  $\Delta T$  от 36 К для He до 138 К для SF<sub>6</sub>.

**Режим сплошной среды.** Переход от свободномолекулярного режима теплообмена к режиму сплошной среды сопровождается ослаблением зависимости  $R_g(p)$ : если при  $\lambda_p > h$  наблюдается зависимость  $R_g \sim p^{-1}$ , то при  $\lambda_p \ll h$  достигается минимальное значение  $R_g$ , которое уже не меняется с увеличением давления. При этом  $\alpha \approx \lambda/h$  и  $R_g = h(\lambda S)^{-1}$ , а теплопроводность газа  $\lambda$  не зависит от давления.

Приведем значения  $R_g$  при  $h = 30$  мкм,  $T_g = 300$  К и  $S = 78,5$  см<sup>2</sup> (диаметр кристалла — 10 см) для разных газов в пределе сплошной среды:  $R_g \approx 0,025$  К/Вт для гелия,  $R_g \approx 0,15$  К/Вт для азота,  $R_g \approx 0,21$  К/Вт для аргона,  $R_g \approx 0,23$  К/Вт для CF<sub>4</sub>,  $R_g \approx 0,29$  К/Вт для SF<sub>6</sub>. Приближение сплошной среды для зазора толщиной 30 мкм выполняется при давлениях  $p \gg 600$  Па для He, при  $p \gg 200$  Па для Ag и т. д. Если мощность, передаваемая из разряда на поверхность, составляет 100 Вт, значения  $\Delta T$  лежат в интервале от 2,5 К для He до 29 К для SF<sub>6</sub>.

Существенным признаком теплоотода через газовый зазор и через контакты является то, что температурная зависимость отводимой мощности является линейной, в отличие от радиационного теплоотода, нелинейного по температуре. Простой эксперимент, состоящий в регистрации нестационарной температуры  $T(t)$  кристалла после выключения разряда и построении температурной зависимости скорости остывания  $dT/dt = f(T)$ , позволяет определить относительную роль разных тепловых стоков (линейного и нелинейного по температуре).

**3.5.5. Теплофизические свойства материалов держателя и плазмообразующих газов.** При автоматической загрузке образца в реактор через шлюзовую камеру часто применяют держатели в виде плоской пластины (толщиной около 5 мм) с углублением круглой формы, в которое помещают образец (рис. 3.35). Тепловой контакт образца с держателем осуществляется в трех точках. Держатель ставится на плоский термостатированный электрод, с которым у него также имеется три точки контакта. Большая толщина металлического держателя служит для выравнивания температуры по площади. В табл. 3.6 приведены коэффициенты теплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности ( $\varkappa$ ) металлических и диэлектрических держателей материалов, их теплоемкости и плотности [3.44].

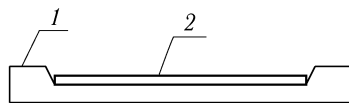


Рис. 3.35. Плоский металлический держатель (1) с помещенным на него монокристаллом (2)

Коэффициент теплопроводности определяет величину теплового сопротивления держателя, коэффициент температуропроводности — время переноса тепла, т. е. время выравнивания температуры по толщине держателя. Малые теплопроводности кварцевого стекла

Таблица 3.6. Теплофизические характеристики материалов, используемых для изготовления держателей, при  $T = 300$  К

Материал	$\lambda$ , Вт/см · К	$c$ , Дж/г · К	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\chi$ , см <sup>2</sup> /с
Al	2,2	0,86	2,7	0,95
Cu	4,0	0,38	9,0	1,2
Ti	0,22	0,52	4,5	0,09
Латунь	$\approx 1$	$\approx 0,3$	$\approx 8,5$	$\approx 0,4$
Сталь нерж.	$\approx 0,5$	$\approx 0,7$	$\approx 8$	$\approx 0,1$
Плавленый кварц	0,014	0,89	2,2	$7,2 \cdot 10^{-3}$
ПММА	$2 \cdot 10^{-3}$	1,5	1,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$

и полиметилметакрилата (ПММА) позволяют проводить эксперименты, в которых образец достаточно большого размера (например, кристалл диаметром 10 см), расположенный на держателе в реакторе при низких давлениях газа (менее 0,1 Торр), находится в состоянии, близком к термоизоляции.

При повышении давления до 0,1 ÷ 1 Торр и далее заметную или определяющую роль в теплоотводе начинает играть молекулярная теплопроводность газа в зазоре между образцом и держателем. В табл. 3.7 приведены температурные зависимости теплопроводности некоторых плазмообразующих газов [3.44, 3.45]. Теплопроводность водорода и гелия при 300 К примерно на порядок выше теплопроводности других газов. Более сильная температурная зависимость наблюдается у многоатомных газов, молекулы которых обладают вращательными и колебательными степенями свободы.

Таблица 3.7. Параметры температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda = \lambda_0(T/273)^n$  (при  $T = 300 \div 1000$  К), удельной теплоемкости  $c_p = a + bT + cT^2$  (при  $T = 300 \div 1500$  К) и плотности  $\rho$  плазмообразующих газов

Газ	$\lambda_0$ , Вт/см · К	$n$	$a$ , Дж/г · К	$b$ , Дж/г · К <sup>2</sup>	$c$ , Дж/г · К <sup>3</sup>	$\rho$ , мг/см <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	$1,70 \cdot 10^{-3}$	0,75	14,54	$-4,18 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	0,09
He	$1,43 \cdot 10^{-3}$	0,73	5,21	0	0	0,18
Ar	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,80	0,521	0	0	1,66
N <sub>2</sub>	$2,42 \cdot 10^{-4}$	0,80	0,964	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$-1,21 \cdot 10^{-8}$	1,17
O <sub>2</sub>	$2,45 \cdot 10^{-4}$	0,87	0,797	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$-1,33 \cdot 10^{-7}$	1,33
CF <sub>4</sub>	$1,54 \cdot 10^{-4}$	1,14	0,253	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$-1,05 \cdot 10^{-6}$	3,66



### 3.5.6. Методы определения интегральных тепловых потерь.

Тепловые потери калориметра чаще всего находят двумя способами: 1) по скорости остывания после выключения разряда; 2) по известному тепловому потоку из разряда на поверхность в стационарном температурном режиме. Каждый из способов имеет ограниченную применимость. Ограничения первого из них были рассмотрены в § 2.2.

Второй способ нахождения тепловых потерь применялся в реакторе низкого давления ( $p = 0,013$  Па), в котором единственным механизмом нагревания калориметра является ионная бомбардировка поверхности [3.29]. Измерения концентрации плазмы и разности потенциалов плазмы и поверхности позволяют найти поток ионов азота на поверхность и среднюю энергию падающего иона. Неизвестным параметром является коэффициент аккомодации энергии при столкновении иона с поверхностью. Вероятно, авторы [3.29] принимали его равным единице. Поскольку в стационарном режиме мощность теплового потока на поверхность уравнивается тепловыми потерями, последнее можно найти, зная мощность теплового источника, нагревающего поверхность. В установившемся режиме известная скорость нагревания  $(dT/dt)_h$  равна искомой скорости остывания  $(dT/dt)_c$  калориметра. В табл. 3.8 проведено сравнение значений  $D_1$ , полученных этим способом, со значениями  $D_2$ , найденными путем дифференцирования кривых  $T(t)$ :  $D_2 = cph(dT/dt)$ , при  $T = 293$  К, когда тепловые потери калориметра отсутствуют. Имеется заметное различие между  $D_1$  и  $D_2$ . Температурные зависимости скорости нагревания были показаны на рис. 3.33.

Таблица 3.8. Плотность мощности теплового потока из азотной плазмы на поверхность монокристалла кремния, полученная двумя разными способами

$D_1$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,15	0,11	0,08	0,05
$D_2$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,11	0,08	0,055	0,033
$D_2/D_1$	0,73	0,73	0,69	0,66

Область применимости описанного способа нахождения тепловых потерь ограничена случаем, когда нагревание происходит под действием единственного механизма, мощность которого можно определить другими (нетепловыми) способами. Кроме ионного потока, таким механизмом может служить поток нейтральных молекул газа в режиме свободномолекулярного теплообмена.

При одновременном действии нескольких механизмов теплообмена найти их мощность без проведения тепловых измерений затруднительно. Поэтому наиболее универсальным методом нахождения тепловых потерь, пригодным при действии как одного, так и нескольких механизмов теплообмена, является разделение вкладов разных механизмов

и нахождение температурных зависимостей мощности, отводимой каждым из них.

### 3.6. Кинетика нагревания калориметра в разряде

**Калориметр в объеме разряда.** Кинетика нагревания калориметра, со всех сторон окруженного плазмой, изучалась в разных газах (He, Ar, Kr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, смесях O<sub>2</sub> + CF<sub>4</sub> с содержанием кислорода от 10 до 70%). Кристалл Si размером  $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$  на тонких (диаметром 1,5 мм) кварцевых стержнях помещали на оси цилиндрического реактора диаметром 20 см и длиной 45 см. Мощность, вкладываемая в ВЧ-разряд, изменялась от 40 до 350 Вт. Диапазон давлений для большинства газов составлял  $10 \div 300 \text{ Па}$ . В некоторых газах (Kr, Ar) диапазоны давлений и мощностей, в которых удавалось получить устойчивый разряд, оказались существенно меньше. Решение нестационарного уравнения теплового баланса (3.1), т. е. зависимость  $T(t)$  температуры калориметра от времени после зажигания разряда, зависит от ряда параметров, характеризующих свойства разряда и калориметра. Рассмотрим основные типы полученных зависимостей температуры кристалла от времени, а также влияние условий эксперимента на форму кривой.

**Нагревание в плазме химически инертных газов.** На рис. 3.36 приведены зависимости  $T(t)$  для кремниевого калориметра, расположенного на оси цилиндрического реактора, после зажигания и выключения разряда в азоте при давлении 40 Па. На рис. 3.37 показаны зависимости  $T(t)$  при нагревании того же калориметра на оси реактора

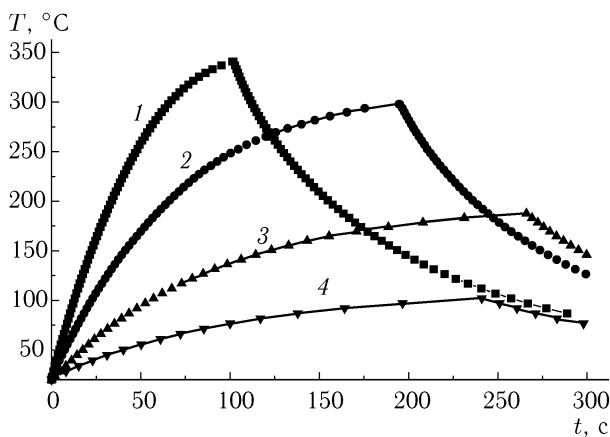


Рис. 3.36. Температура монокристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,47 \text{ мм}$ ) после зажигания и выключения разряда в азоте при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1), 230 (2), 140 (3), 60 (4). Кристалл расположен на оси реактора

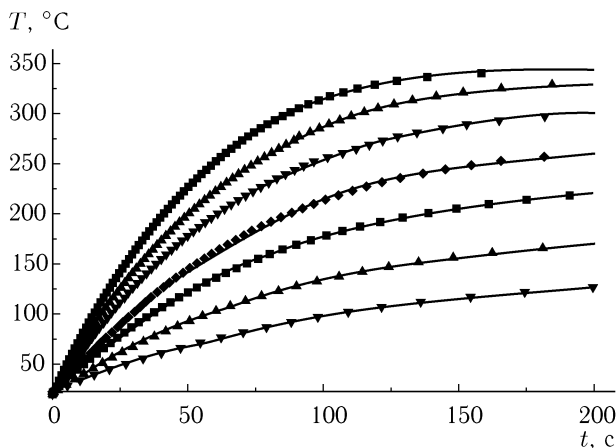


Рис. 3.37. Кинетика нагревания кремниевого калориметра ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,47 \text{ мм}$ ) после зажигания разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность (сверху вниз): 340, 250, 200, 160, 140, 85 и 55 Вт

в кислородном разряде при давлении 40 Па. Скорости нагревания и температуры, достигаемые в азотном и кислородном разрядах, близки. Не слишком отличаются и кривые  $T(t)$ , полученные в плазме аргона. Аналогичные зависимости при нагревании стеклянной пластинки в плазме ВЧ-разряда в азоте, кислороде и воздухе приведены в статье Бонда и других [3.46].

Существенное увеличение скорости нагревания калориметра и уменьшение достигаемой температуры наблюдается в гелиевом разряде. На рис. 3.38 приведены зависимости  $T(t)$ , полученные при зажигании разряда в гелии.

Все приведенные зависимости достаточно точно описываются выражением, характерным для релаксационных процессов:

$$T(t) = T_{\max} - (T_{\max} - T_0) \exp(-t/\tau), \quad (3.23)$$

где  $T_{\max}$  — температура при  $t \rightarrow \infty$ ;  $T_0$  — температура при  $t = 0$ ;  $\tau$  — постоянная времени. Такая форма кривой  $T(t)$  характерна для нагревания калориметра при отсутствии химической реакции на поверхности. По отношению к монокристаллическому кремнию плазма кислорода и азота является химически инертной, поскольку

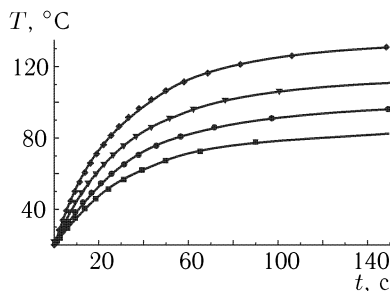


Рис. 3.38. Кинетика нагревания кремниевого калориметра ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,47 \text{ мм}$ ) после зажигания разряда в гелии при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность (сверху вниз): 290, 130, 100 и 70 Вт

кристалл покрыт устойчивой естественной пленкой диоксида кремния толщиной около 10 нм, которая препятствует взаимодействию радикалов с атомами кремния.

Введем две безразмерные переменные: температуру  $\theta = (T_{\max} - T)/(T_{\max} - T_0)$  и время  $\tau^* = t/\tau$ . Величина  $\theta$  изменяется в диапазоне от 1 до 0. Из (3.3) получаем  $\ln \theta = -\tau^*$ . Таким образом, в полулогарифмических координатах все зависимости  $\theta(\tau^*)$  должны спрямляться.

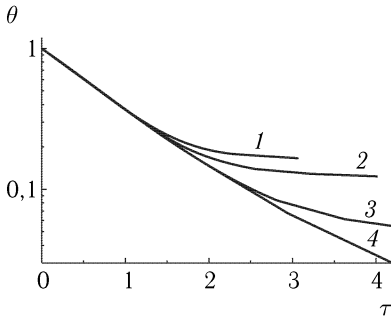


Рис. 3.39. Зависимость безразмерной температуры кристалла  $\theta = (T_{\max} - T)/(T_{\max} - T_0)$  от безразмерного времени  $\tau^* = t/\tau$  при нагревании в кислородном разряде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1), 250 (2), 140 (3), 85 (4)

$\theta = \text{const}(\tau^*)$ . С уменьшением вкладываемой мощности уменьшается и максимальная температура кристалла; при этом роль радиационных потерь снижается и экспериментальная зависимость  $\theta(\tau^*)$  отклоняется от прямой менее существенно (кривая 4).

**Нагревание в разных областях реактора.** Если калориметр помещен в стороне от оси реактора, скорость его нагревания уменьшается по сравнению со скоростью на оси; при этом максимальная температура также оказывается меньше. На рис. 3.40 показаны зависимости  $T(t)$  при нагревании калориметра в кислородном разряде на оси реактора и на расстоянии 5,5 см от нее.

Наименьший нагрев калориметра наблюдается вблизи стенки реактора: в кислородной и азотной плазме кристалл, помещенный на расстоянии 1 см от стенки, нагревается до температур, не превышающих 100 °С.

**Влияние держателя.** Влияние калориметра на параметры разряда является одним из объектов исследования и не может быть исключено при проведении экспериментов. Влияние держателя, на котором находится образец, представляет собой случайный фактор, различающийся в зависимости от формы, размеров и материала держателя, поэто-

На рис. 3.39 показаны зависимости  $\theta(\tau^*)$ , полученные из кривых  $T(t)$  рисунка 3.37. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных с прямой  $\ln \theta = -\tau^*$  в области низких температур, т. е. при малых  $\tau^*$ . При увеличении  $\tau^*$  и уменьшении  $\theta$  (т. е. в области высоких температур) наблюдаются отклонения экспериментальных точек от прямой. Эти отклонения обусловлены влиянием радиационных потерь. Приближение к верхнему температурному пределу, связанному с излучательной стабилизацией температуры калориметра, проявляется в том, что экспериментальная зависимость  $\theta$  от времени  $\tau^*$  практически насыщается (кривая 1) и следует по горизонтали

му оптимальным оказывается держатель, практически не влияющий на взаимодействие плазмы с калориметром. Таким образом, требования к держателю вытекают из следующего условия: его влияние на разряд не должно быть существеннее, чем влияние калориметра. Для этого площадь поверхности, теплоемкость, теплопроводность, каталитическая активность держателя должны быть намного меньше аналогичных параметров кристалла. Перечисленным требованиям может удовлетворять плавленный кварц.

Изучена кинетика нагрева калориметра на кварцевых держателях разного размера. Первый держатель (стандартная «лодочка», применяемая в микротехнологии) изготовлен из кварцевых стержней диаметром 8 мм, расположенных параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Для установки кристалла в стержнях сделаны пропилы. Масса держателя составляет 140 г, площадь поверхности — 300 см<sup>2</sup>. Второй держатель (подвеска) изготовлен из двух кварцевых стержней диаметром 1,5 мм. Масса подвески — примерно 1 г, площадь поверхности — 10 см<sup>2</sup>.

На рис. 3.41 приведены зависимости  $T(t)$  для одного и того же калориметра в кислородной плазме, закрепленного на разных держателях. Видно, что его нагревание и остывание происходят с существенно различными скоростями: на подвеске цикл «включение–выключение–включение» разряда при нагревании до  $\sim 240^\circ\text{C}$  и остывании до  $\sim 90^\circ\text{C}$  занимает меньше времени, чем только нагрев на держателе-лодочке. При параллельном переносе по оси времени кривые  $T(t)$ , полученные при первом и втором включениях разряда, совмещаются при нагревании на держателе-подвеске, но не совмещаются

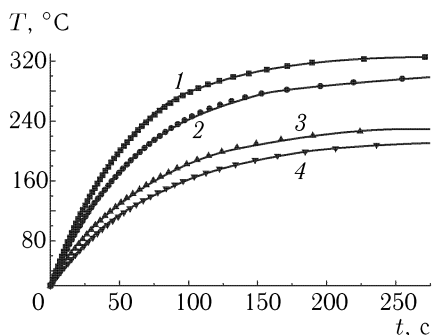


Рис. 3.40. Температура монокристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,38 \text{ мм}$ ) в кислородном разряде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 200 (1, 2) и 140 (3, 4). Центр калориметра помещен на оси реактора (1, 3) и на расстоянии 5,5 см от нее (2, 4)

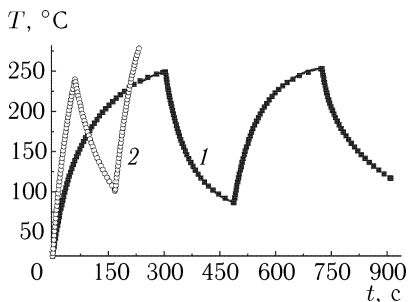


Рис. 3.41. Температурная кинетика кристалла Si ( $2,7 \times 2,7 \times 0,047 \text{ см}^3$ ) после зажигания и выключения разряда в кислороде. Давление — 50 Па. Вкладываемая мощность — 300 Вт. Держатель: массивная кварцевая лодочка (1) и подвеска из тонких кварцевых стержней (2)

в случае держателя-лодочки: здесь нагрев во втором включении идет с большей скоростью. Остывание кристалла на большом держателе после первого выключения разряда идет быстрее, чем после второго. Эти явления связаны с тепловой инерцией массивного держателя и его влиянием на температуру газа в прилегающих областях. Чтобы снизить до минимума влияние держателя на кинетику нагревания кристалла, в большинстве экспериментов применяется держатель-подвеска.

**Размер и толщина кристалла.** Геометрические размеры кристаллов существенно влияют на кинетику нагревания в разряде. С увеличением площади или толщины кристалла скорость нагревания уменьшается, но конечная температура, достигаемая калориметром в разряде, практически не изменяется (рисунки 3.42, 3.43). При неизменной толщине (0,45 мм) постоянная времени нагревания для образца меньшей площади ( $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ )  $\tau \approx 70 \text{ с}$ , а для образца большей площади ( $3,6 \times 3,6 \text{ см}^2$ )  $\tau \approx 90 \text{ с}$ . Постоянная времени нагревания монокристалла Si диаметром 10 см и толщиной 0,45 мм при тех же параметрах разряда увеличивается до  $\tau \approx 180 \text{ с}$ .

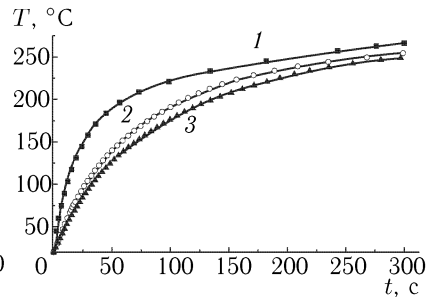
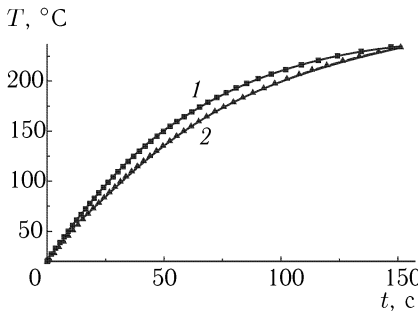


Рис. 3.42. Зависимость температуры кристаллов Si ( $h = 0,45 \text{ мм}$ ) от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде (давление — 50 Па; вкладываемая мощность — 140 Вт). Размер кристалла [ $\text{см}^2$ ]:  $2,5 \times 2,5$  (1) и  $3,6 \times 3,6$  (2)

Рис. 3.43. Кинетика нагревания кристаллов Si ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ) в кислородной плазме. Давление — 40 Па; мощность — 300 Вт; массивный держатель. Толщина кристаллов [мм]: 0,17 (1); 0,38 (2); 0,47 (3)

**Нагрев при протекании химической реакции.** Если кристалл находится в плазме  $\text{CF}_4$  или смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ , происходит взаимодействие атомарного фтора с атомами кремния; при этом образуется летучее соединение  $\text{SiF}_4$ . Реакция фторсодержащих радикалов с поверхностью  $\text{SiO}_2$  в отсутствие ионной бомбардировки идет намного медленнее, поэтому оксидная пленка на поверхности кристалла может служить защитной маской. На рис. 3.44 приведены зависимости  $T(t)$  при нагревании монокристалла Si, покрытого тонкой окисной пленкой, в плазме  $\text{CF}_4$  при разных уровнях мощности, вкладываемой в разряд. Кривые похожи на аналогичные зависимости в химически инертных газах. В гл. 5

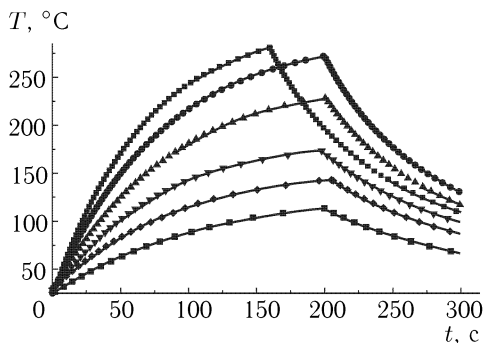


Рис. 3.44. Зависимость температуры монокристалла кремния ( $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>; толщина — 0,48 мм), покрытого пленкой SiO<sub>2</sub> толщиной 0,3 мкм, от времени после зажигания и выключения ВЧ-разряда в тетрафторметане (CF<sub>4</sub>) при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность (сверху вниз): 340, 290, 230, 180, 130 и 90 Вт

будет показано, что тепловыделение химической реакции в этом случае пренебрежимо мало по сравнению с мощностью теплового источника, обусловленного молекулярной теплопроводностью газа.

На рис. 3.45 показана кинетика нагревания двух калориметров одинаковых размеров и массы в плазме CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> при одинаковых давлениях и уровнях мощности, вкладываемой в разряд. Один из образцов покрыт пленкой окисла толщиной 0,3 мкм, на втором образце окисел с части поверхности удален (доля открытой поверхности составляет 65%); при этом на открытой поверхности кристалла идет экзотермическая химическая реакция с образованием летучего соединения:  $4F + Si \rightarrow SiF_4$ . Видно, что в одинаковых условиях существенно быстрее нагревается тот кристалл, на поверхности которого идет плазмохимическая реакция. Более того, для двух зависимостей  $T(t)$  различаются знаки второй производной температуры: если для кристалла, полностью покрытого окисной пленкой,  $d^2T/dt^2 < 0$  (скорость нагревания уменьшается во времени), то для кристалла с открытой поверхностью  $d^2T/dt^2 > 0$ , т. е. скорость нагревания увеличивается.

Более сложные зависимости  $T(t)$  наблюдаются при взаимодействии кислородной плазмы с кристаллами, на поверхность которых нанесена полимерная пленка (рис. 3.46). После зажигания разряда температура растет ( $dT/dt > 0$  в течение всего процесса), но скорость нагревания вначале уменьшается ( $d^2T/dt^2 < 0$ ), затем увеличивается ( $d^2T/dt^2 > 0$ ), а потом снова уменьшается ( $d^2T/dt^2 < 0$ ).

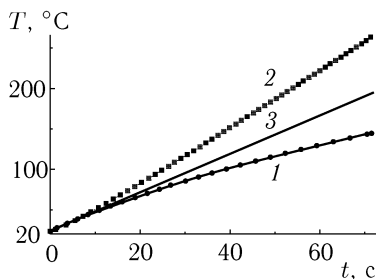


Рис. 3.45. Зависимость температуры кристалла Si ( $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>; толщина 0,47 мм) от времени после зажигания ВЧ-разряда в смеси CF<sub>4</sub> + 10%O<sub>2</sub>. Давление — 50 Па; вкладываемая мощность — 260 Вт. Пленка SiO<sub>2</sub> нанесена на всю поверхность кристалла (1) и на 35% площади его поверхности (2). Прямая (3) построена по начальному наклону кривых

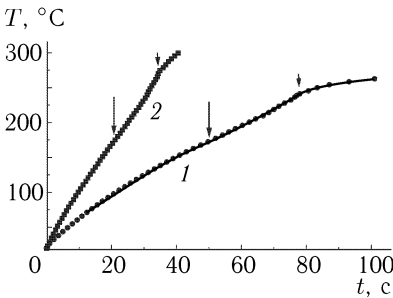


Рис. 3.46. Зависимость температуры кристалла Si ( $0,8 \times 5 \times 0,045 \text{ см}^3$ ) с нанесенной на поверхность полимерной пленкой (толщиной 1,2 мкм) от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 140 (1) и 300 (2). Указаны точки перегиба, соответствующие началу ускорения нагрева (длинные стрелки) и началу его замедления (короткие стрелки)

**Время нагревания калориметра в разряде.** Эксперимент показывает, что характерное время нагревания кристалла зависит как от его размеров, так и от параметров разряда. Необходимо понять, что отражает зависимость температуры калориметра от времени после зажигания и погасания разряда. Почему время нагревания кристалла в разряде так велико? Какими процессами определяются динамика нагревания и достигаемая температура? Чем ограничивается скорость нагревания?

Возможны различные гипотезы того, чем определяется время установления температуры: а) временем прогревания кристалла; б) временем нагревания газа в разряде; в) скоростью переноса энергии из разряда к поверхности; г) скоростью релаксации энергии при столкновении частиц с поверхностью. Нахождению ответов на эти вопросы посвящены следующие главы.

Очевидно, однако, что время нагревания на несколько порядков больше времени выравнивания температуры по толщине кристалла, т. е. времени тепловой диффузии  $\tau \approx h^2/\pi^2\kappa$  (где  $h$  — толщина, а  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности кристалла, равный примерно  $1 \text{ см}^2/\text{с}$ ). Для кремния толщиной 0,5 мм имеем  $\tau \approx 2,5$  мс. Если бы тепловой источник на поверхности кристалла имел ту же самую температуру, что и газовый разряд, но неограниченную мощность, то время нагревания кристалла до максимальной температуры определялось бы временем тепловой диффузии. На самом деле мощность теплового источника ограничена.

### 3.7. Локализация тепловых источников и стоков

Рассмотрим, каким образом можно определить толщину приповерхностного слоя, в котором происходит тепловыделение. Экспериментально легко провести выбор между двумя предельными случаями (поверхностного и объемного источников): построив температурные зависимости скорости нагревания калориметров с разной толщиной, можно определить, какой тип теплового источника является доминирующим.



Если толщина слоя, в котором выделяется тепловая мощность, сравнима с толщиной калориметра, тепловой источник носит объемный характер. Таким источником может быть объемное поглощение излучения материалом калориметра, толщина которого меньше обратного коэффициента поглощения  $1/\alpha$ . При этом излучение проникает в образец и поглощается практически равномерно по объему. В случае полупроводниковых калориметров подобным образом могут поглощаться ВЧ- и СВЧ-поля, поддерживающие плазму, а также оптическое излучение разряда в ИК-области спектра.

В ряде работ утверждается, что полупроводниковые кристаллы и тонкие металлические пленки в разряде нагреваются под действием ВЧ-поля. Однако в основе этого утверждения лежат косвенные данные, а не прямые измерения. При термозондовых исследованиях в ВЧ- и СВЧ-разрядах считается возможной систематическая погрешность из-за нагрева металлического зонда электрическим полем [3.47]. Если подобные утверждения справедливы, то применение развиваемого метода СКР возможно только в случае, когда калориметр изготовлен из диэлектрика и имеет низкую проводимость. Кроме того, оказывается невозможным применение калориметров с нанесенными тонкими металлическими пленками, хотя этот вариант представляет интерес по той причине, что металлическая поверхность при взаимодействии с неравновесной слабоионизованной плазмой может проявлять каталитическую активность: ускорять дезактивацию возбужденных состояний, рекомбинацию радикалов и т. д.

Рассмотрим следствия, вытекающие из предположения об объемной локализации теплового источника. Тепловая мощность  $P$ , нагревающая калориметр, должна быть пропорциональна его объему:  $P = qV$ , где  $q$  [Вт/см<sup>3</sup>] — плотность мощности источника;  $V$  — объем калориметра. Поскольку масса калориметра тоже пропорциональна его объему, скорость нагревания  $dT/dt$  от объема не зависит. Для плоских калориметров одинаковой площади скорость нагревания не зависит также и от их толщины:

$$dT/dt = A/c\rho.$$

Таким образом, возможны три эксперимента для проверки роли объемного нагрева. Нужно проверить

- нагреваются ли кристалл и тонкая металлическая пленка в ВЧ-поле в отсутствие плазмы в реакторе;
- нагреваются ли кристаллы и пленки разной толщины, но одинаковой проводимости с одинаковой скоростью;
- нагреваются ли кристаллы с разной проводимостью с разной скоростью, пропорциональной проводимости  $\sigma$  (в частности, различны ли скорости нагревания двух одинаковых кристаллов, на один из которых нанесена тонкая металлическая пленка).

Была проведена проверка роли объемного ВЧ-нагрева кристаллов и пленок в отсутствие плазмы в реакторе. При ВЧ-напряжении на элек-

тродах, равном 240 В (амплитуда ВЧ-поля на оси реактора близка к 10 В/см), и давлении кислорода в реакторе  $10^3$  Па разряд не зажигается, т. е. поле ниже порогового для пробоя газа. Образцы — кристалл кремния (размером  $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,45 мм) с проводимостью  $\sigma \approx 0,22$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> и такой же кристалл с нанесенной на него пленкой алюминия толщиной 0,7 мкм — в этих условиях не нагреваются в течение 5 мин работы генератора. Изменение температуры за это время не достигает порога обнаружения, составляющего  $\Delta T \approx \approx 0,1$  К. Таким образом, скорость нагревания ниже, чем  $3 \cdot 10^{-4}$  К/с, а мощность, выделяющаяся в образцах, меньше 0,1 Вт. Отсутствие ВЧ-нагрева объясняется тем, что максвелловское время релаксации поля в образце  $\tau_M = \varepsilon \varepsilon_0 \sigma^{-1}$  на несколько порядков меньше периода  $\tau_0$  ВЧ-поля:  $\tau_0 \approx 10^{-7}$  с, тогда как  $\tau_M \approx 10^{-10}$  с для кремния и  $\tau_M \approx \approx 10^{-16}$  с для алюминия. В любой момент поле в образце ослаблено электростатическим экранированием столь существенно, что поглощаемая мощность  $\sigma E^2 V$  практически равна нулю.

Сравнивая начальные скорости нагрева двух кристаллов с одинаковой проводимостью ( $\sigma \approx 0,22$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>), но с разной толщиной ( $h = 467$  и  $382$  мкм) при одинаковых уровнях мощности, вкладываемой в разряд, получаем, что для каждого из 9 экспериментов скорость нагревания тонкого кристалла выше, причем в среднем по всем экспериментам отношение скоростей равно  $1,21 \pm 0,04$  (при отношении толщины 1,22). Таким образом, полученный результат не подтверждает объемного характера нагрева.

Было проведено сравнение кинетики нагрева двух монокристаллов кремния, отличающихся по проводимости в 2000 раз. Один из образцов (нелегированный монокристалл, очищенный от примесей методом плавающей зоны) имел проводимость  $10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>, другой был легирован фосфором (с концентрацией  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>), и его проводимость составляла  $0,22$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. Отличия в скоростях нагревания кристаллов не обнаружены, т. е. проводимость не влияет на скорость нагрева.

Таким образом, ни одно из следствий, вытекающих из предположения об объемном тепловом источнике нагрева калориметров, не подтвердилось экспериментально.

Будем считать тепловой источник локализованным на поверхности, если тепловыделение происходит в слое, толщина которого намного меньше толщины калориметра. К этому типу относятся источники, действие которых связано с релаксацией энергии частиц при их столкновениях с поверхностью. В низкотемпературной плазме даже самые быстрые ионы, ускоренные в электрическом поле вблизи поверхности, имеют сравнительно небольшую энергию ( $\leq 0,1 \div 1$  кэВ), и их проникновение вглубь материала никогда не превышает одной постоянной решетки.

Предположение о поверхностной локализации теплового источника приводит к следующему выводу, который легко проверить эксперимен-

тально: скорость нагревания обратно пропорциональна толщине калориметра, т. е.

$$dT/dt = D/cph,$$

а плотность мощности  $D$  от толщины не зависит. Именно этот результат был получен при сравнении кинетики нагрева кристаллов разной толщины (166, 382 и 467 мкм), показанной на рис. 3.43.

На рис. 3.47 приведены зависимости температуры двух кристаллов от времени после зажигания разряда. На рисунках 3.48 и 3.49 показаны температурные зависимости скорости нагревания и мощности, передаваемой из разряда. Скорость нагревания обратно пропорциональна толщине, а плотность мощности для обоих кристаллов одинакова:

для Si-467:  $dT/dt = (6,19 \div 1,51) \cdot 10^{-2} T [^{\circ}\text{C}]$  и  $D(T) = (0,48 \div 1,09) \times 10^{-3} T [^{\circ}\text{C}]$  при 340 Вт;  
 $dT/dt = (3,52 \div 1,15) \cdot 10^{-2} T [^{\circ}\text{C}]$  и  $D(T) = (0,27 \div 8,7) \times 10^{-4} T [^{\circ}\text{C}]$  при 160 Вт;  
 для Si-382:  $dT/dt = (8,20 \div 2,32) \cdot 10^{-2} T [^{\circ}\text{C}]$  и  $D(T) = (0,52 \div 1,39) \times 10^{-3} T [^{\circ}\text{C}]$  при 340 Вт;  
 $dT/dt = (4,12 \div 1,38) \cdot 10^{-2} T [^{\circ}\text{C}]$  и  $D(T) = (0,26 \div 8,4) \times 10^{-4} T [^{\circ}\text{C}]$  при 160 Вт;

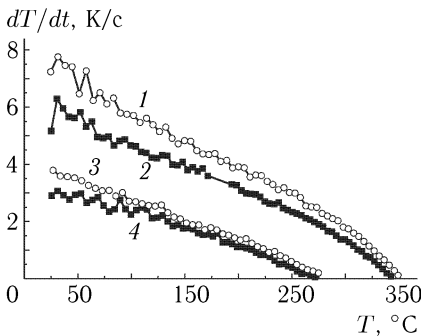


Рис. 3.48. Температурная зависимость скорости нагревания калориметров толщиной 0,38 мм (1, 3) и 0,47 мм (2, 4) в кислородном ВЧ-разряде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1, 2) и 160 (3, 4)

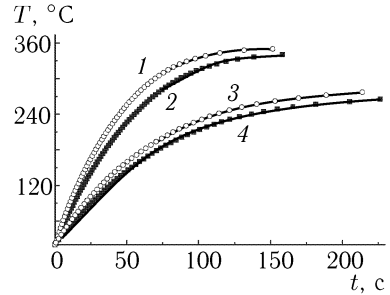


Рис. 3.47. Кинетика нагревания монокристаллов кремния толщиной 0,38 мм (1, 3) и 0,47 мм (2, 4) в кислородном ВЧ-разряде при давлении 40 Па. Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 340 (1, 2) и 160 (2, 4)

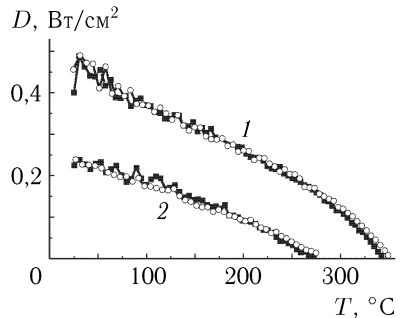


Рис. 3.49. Температурная зависимость мощности, нагревающей калориметры толщиной 0,38 и 0,47 мм в кислородном ВЧ-разряде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1) и 160 (2)

Постоянные времени нагрева:  $\tau = 43$  с и  $\tau = 66$  с при 340 Вт;  $\tau = 73$  с и  $\tau = 87$  с при 160 Вт.

Отношение скоростей нагрева при 20°C: 1,31 при 340 Вт и 1,17 при 160 Вт.

Таким образом, проведенный эксперимент позволяет отвергнуть предположение об объемной локализации теплового источника и подтвердить предположение о его поверхностной локализации. Это дает возможность изучать гетерогенные процессы в плазме ВЧ-разряда как на поверхности монокристаллов, так и на поверхности тонких металлических пленок.

Увеличение температуры стеклянной пластинки с нанесенной тонкой металлической пленкой (ниобий толщиной 0,2 ÷ 1 мкм [3.48]; хром толщиной 0,5 мкм [3.49]) на несколько десятков градусов по сравнению с пластинкой без пленки, зарегистрированное в плазме ВЧ-разрядов, объясняется разной излучательной способностью стекла ( $\varepsilon \approx 0,8$ ) и гладкой поверхности металлов ( $\varepsilon \approx 0,05 \div 0,3$ ) в ИК-диапазоне: стеклянная пластинка сильнее охлаждается радиационным теплоотводом, чем такая же пластинка с металлической пленкой на поверхности. Если тепловой поток из разряда полностью уравновешен радиационным теплоотводом, а температуры пластинок  $T_1$  и  $T_2$  превышают температуру среды  $T_0$  настолько, что выполняются неравенства  $T_1^4 \gg T_0^4$  и  $T_2^4 \gg T_0^4$ , то можно приближенно записать  $T_2 \approx (\varepsilon_1/\varepsilon_2)^{1/4} T_1$ . Авторы не учли подобную возможность, а повышение температуры пластинки с пленкой отнесли к действию объемного ВЧ-нагрева металла.

Если теплообмен плазмы с плоским калориметром осуществляется в континуальном пределе, возникает пространственная неоднородность теплового потока: плотность потока на периметре образца выше плотности потока в центре. Это проявляется в том, что из двух образцов одинаковой массы быстрее нагревается тот, у которого больше длина периметра. На рис. 3.50 показаны зависимости температуры от времени после зажигания разряда для двух кристаллов одинаковой площади (4 см<sup>2</sup>) и толщины (0,45 мм), но разной формы: один имеет форму квадрата со стороной 2 см, другой — форму прямоугольника со сторонами 5 см и 0,8 см. Периметр второго образца на 45% больше, чем первого. В результате скорость нагревания второго образца сразу после зажигания разряда примерно на 30% выше.

При использовании калориметра из материала с низкой теплопроводностью в центре образца можно наблюдать увеличение скорости нагревания, связанное с запаздыванием теплового потока от источника, локализованного на периметре образца. На рис. 3.51 показаны зависимости температуры стеклянной пластинки и ее производной от времени после зажигания разряда. Лазерный пучок направлен в центр прямоугольной пластинки со сторонами  $a = 1,8$  см и  $b = 2,2$  см<sup>2</sup> и характерным размером  $\Lambda^{-2} = (\pi/a)^2 + (\pi/b)^2 \approx 0,4$  см. Время тепловой диффузии от краев до центра стеклянного образца с коэффициентом температуропроводности  $a \approx 3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с составляет  $\tau \approx \Lambda^2/a \approx 50$  с.

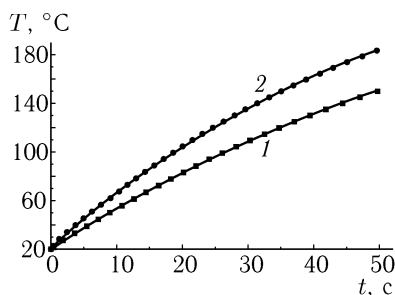


Рис. 3.50. Зависимость температуры монокристаллов кремния ( $h = 0,45$  мм) от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность — 140 Вт. Размер кристалла:  $2 \times 2$  см<sup>2</sup> (1) и  $5 \times 0,8$  см<sup>2</sup> (2). Зондирующий пучок направлен в центр пластинки

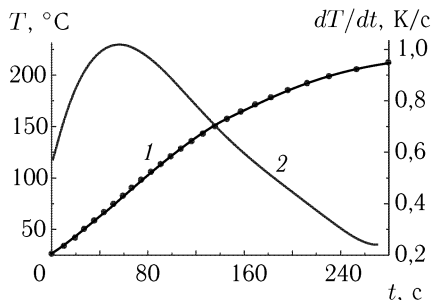


Рис. 3.51. Зависимость температуры (1) стеклянной пластинки размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup> и толщиной 2,54 мм и ее производной (2) от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность — 285 Вт. Зондирующий пучок направлен в центр пластинки

Как видно из графика, скорость нагревания достигает максимума при  $t \approx 55$  с. Причины увеличения плотности потока при приближении к периметру образца будут обсуждаться в гл. 5.

Тепловой сток, связанный с радиационным теплоотводом от калориметра, локализован в объеме, если образец имеет малую оптическую толщину ( $\alpha h < 1$ ), и в слое толщиной порядка  $\alpha^{-1}$  вблизи поверхности, если оптическая толщина образца велика ( $\alpha h \gg 1$ ). Полупроводниковые пластинки толщиной  $0,5 \div 1$  мм с низким уровнем легирования (с концентрацией примеси  $\leq 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) являются в инфракрасном диапазоне спектра оптически тонкими при температурах, близких к комнатной.

Тепловой сток, обусловленный теплопроводностью газа (когда температура поверхности выше температуры газа), локализован на поверхности, причем плотность мощности теплоотвода растет с приближением к периметру тонкой пластинки.

### 3.8. Интегральный тепловой поток из разряда на поверхность

Продифференцировав зависимость  $T(t)$ , мы получим плотность мощности  $D$  теплового источника, нагревающего калориметр в разряде, или теплового стока, охлаждающего его после выключения разряда:  $D = cph(dT/dt)$ .

Сравним плотности теплового потока  $D$  из разряда (в момент его зажигания) на поверхность калориметра и стенку цилиндрического кварцевого реактора ( $D_w$ ). Будем считать, что вся мощность, вкладываемая в ВЧ-разряд, в конечном итоге передается стенке (т. е.

пренебрежем внутренней энергией частиц, откачиваемых из реактора, а также излучением разряда). Определим величину  $D_w$  как отношение мощности  $P_0$ , вкладываемой в разряд, к площади стенок реактора.

На рис. 3.52 приведены зависимости  $D$  и  $D_w$  от  $P_0$  для разрядов в разных газах. Видно, что после зажигания разряда (при  $t \approx 0$ ) плотность теплового потока на поверхность калориметра существенно выше, чем на стенку. При увеличении температуры калориметра скорость его нагревания уменьшается вплоть до  $dT/dt = 0$  и величина  $D$  падает, тогда как величина  $D_w$  остается постоянной в течение всего времени поддержания разряда.

Мощность  $P(20)$ , передаваемая калориметру размером  $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$  в момент зажигания разряда (при температуре калориметра  $T \approx 20^\circ\text{C}$ ), составляет малую (порядка 1%) часть мощности  $P_0$ , вкладываемой в разряд. Например, в азотном разряде при  $P_0 = 300 \text{ Вт}$  и давлении  $50 \text{ Па}$  калориметр нагревается мощностью  $P(20) \approx 3,5 \text{ Вт}$ . С увеличением размера кристалла растет и мощность  $P(20)$ , хотя скорость нагревания при этом снижается.

Сравним среднюю удельную мощность  $P_0/V$ , вкладываемую в разряд, и мощность  $P(20)$ , передаваемую калориметру из разряда в момент зажигания последнего. Тепловой поток на поверхность калориметра равен мощности, вкладываемой в объем разряда ( $VP/P_0$ ). Этот объем в 300–1000 раз больше объема калориметра (в данном случае  $0,35 \text{ см}^3$ ), но существенно меньше, чем объем реактора. Мощность  $P(20) \approx 3,5 \text{ Вт}$  выделяется в разрядном объеме, равном примерно  $150 \text{ см}^3$ . Это объем шара с радиусом  $R \approx 3,3 \text{ см}$ . Характерное время выравнивания температуры газа в объеме такого шара составляет  $\tau \approx R^2/\pi^2\kappa \approx 2 \text{ мс}$  (для азота и кислорода при давлении  $50 \text{ Па}$  и  $T_g = 500 \text{ К}$  коэффициент температуропроводности  $\kappa \approx 500 \text{ см}^2/\text{с}$ ). Соотношение объемов образца и разрядной области, в которой выделяется ВЧ-мощность, нагревающая калориметр, указывает на то, что процессы теплопереноса влияют на кинетику нагревания калориметра, хотя в газе они проходят за время, которое на 5 порядков меньше экспериментально наблюдаемого времени нагревания кристалла.

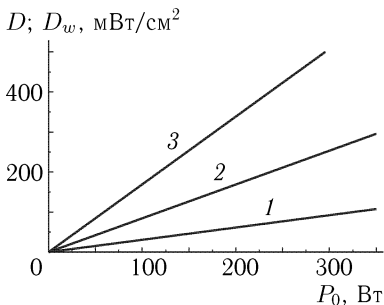


Рис. 3.52. Зависимость плотности теплового потока  $D_w$  на стенку реактора (1) и  $D$  на поверхность калориметра (2, 3) от мощности, вкладываемой в разряд в тетрафторметане (2) и кислороде (3). В кислородном разряде измерения проведены с кристаллами толщиной 0,39 и 0,48 мм, в тетрафторметане — с кристаллом толщиной 0,47 мм. Размеры кристаллов во всех случаях составляют  $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$

### 3.9. Оптические свойства калориметров

Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью калориметра посредством переноса оптического излучения видимого и ближнего УФ диапазонов, как правило, не может играть заметной роли в тепловом балансе, поскольку мощность излучения стационарных разрядов низкого давления мала по сравнению с мощностью, вкладываемой в разряд. Экспериментальную оценку мощности оптического излучения разряда можно провести с помощью калиброванного неселективного фотоприемника (радиационного термoeлементa), расположенного вне плазмы за оптическим окном из кварца. Однако определение мощности, уносимой из разряда ультрафиолетовым излучением в области спектра  $\lambda \leq 150$  нм, связано со значительными трудностями.

Калориметр можно быстро нагреть внешним источником оптического излучения до температуры, превышающей его стационарную температуру в разряде (в отсутствие дополнительного нагрева), чтобы после выключения этого источника изучать кинетику остывания в плазме. В настоящее время кинетику остывания регистрируют только после выключения разряда. Вместе с тем режим остывания калориметра в холодном газе существенно менее информативен, чем в разряде. Оптический нагрев калориметра внешним источником представляется перспективным методом для расширения в 2–3 раза диапазона температурного сканирования. Рассмотрим оптические свойства калориметра в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

**Коэффициент поглощения света.** Поглощение некогерентного оптического излучения при нормальном падении на поверхность калориметра, имеющего форму плоскопараллельной пластинки (при  $\kappa^2 \ll n^2$ , где  $n$  и  $\kappa$  — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления материала), описывается выражением

$$A = (1 - R_1)[1 - \exp(-\alpha h)][1 + R_2 \exp(-\alpha h)] \times \\ \times [1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha h)]^{-1}. \quad (3.24)$$

Здесь  $R_1$  и  $R_2$  — коэффициенты отражения света от лицевой и тыльной поверхностей пластинки;  $\alpha$  — коэффициент поглощения света;  $h$  — толщина пластинки; свет падает на поверхность, обозначенную индексом 1. Интерференция в этом случае не учитывается вследствие компенсации максимумов и минимумов в пучке с достаточно широким спектром ( $\Delta\lambda \gg \lambda^2/4nh$ , где  $n$  — показатель преломления материала пластинки). Для пластинки толщиной 1 мм с  $n \approx 2$  на длине волны  $\lambda \approx 1$  мкм получаем  $\Delta\lambda \gg 0,1$  нм, что справедливо для любого нелазерного источника света. Если обе поверхности кристалла одинаковы и выполняется условие  $R_1 = R_2 = R_0$ , из выражения (3.22) получаем

$$A = (1 - R_0)[1 - \exp(-\alpha h)][1 - R_0 \exp(-\alpha h)]^{-1}.$$

Поглощение окажется полным ( $A = 1$ ), если в выражении (3.24) выполняются условия  $R_1 = 0$  и  $\exp(-\alpha h) = 0$ . Для металлических материалов невыполнимым является первое из них. Для полупроводниковых и диэлектрических материалов первое условие может быть выполнено в ограниченных спектральных диапазонах (это достигается оптическим просветлением, которое будет рассмотрено ниже); второе условие также выполняется в некоторых спектральных диапазонах (полупроводники непрозрачны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, но бывают прозрачны в инфракрасной, тогда как диэлектрики прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой, но имеют широкие полосы непрозрачности в инфракрасной области спектра). Для непоглощающего материала ( $\alpha = 0$ ) из выражения (3.24) следует  $A = 0$ .

Если на лицевую поверхность пластинки нанесена тонкая (толщиной не более 1 мкм) прозрачная пленка, значение соответствующего коэффициента отражения должно учитывать интерференцию излучения в этой пленке. В результате для случая, когда показатель преломления пленки меньше, чем показатель преломления пластинки, имеем

$$R_1 = [R_{01} + 2(R_{01}R_{12})^{1/2} \cos(2n_f k h_f) + R_{12}] \times \\ \times [1 + 2(R_{01}R_{12})^{1/2} \cos(2n_f k h_f) + R_{01}R_{12}]^{-1}. \quad (3.25)$$

Здесь  $R_{01}$  — коэффициент отражения света на границе раздела вакуум–пленка;  $R_{12}$  — коэффициент отражения на границе раздела пленка–кристалл;  $k = 2\pi/\lambda$  (где  $\lambda$  — длина волны);  $n_f$  — показатель преломления пленки, а  $h_f$  — ее толщина.

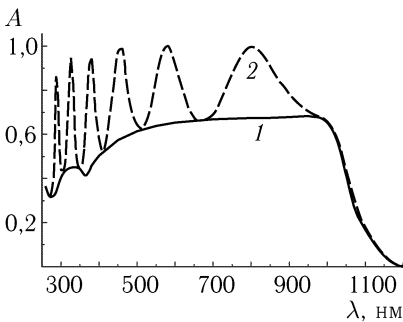


Рис. 3.53. Спектр поглощения света при его нормальном падении на поверхность монокристалла кремния толщиной 0,5 мм без пленки (1) и с нанесенной на нее пленкой нитрида кремния толщиной 0,5 мкм (2)

При нанесении на поверхность металлической пленки ( $R_1 \geq 0,9$ ) получаем  $A \leq 0,1$ ; при нанесении диэлектрической просветляющей пленки ( $R_1 \approx 0$ ) в области непрозрачности пластины ( $\alpha h \gg 1$ ) имеем  $A \approx 1$ . Условия просветления (их легко найти, положив числитель выражения (3.24) равным нулю) выполняются лишь для сравнительно узких спектральных интервалов, положение которых зависит от толщины и показателя преломления пленки. На рис. 3.53 показаны спектры поглощения света кремниевым калориметром без пленки

и с нанесенной на поверхность просветляющей пленкой нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) толщиной 0,5 мкм. При  $\lambda > 1$  мкм поглощение падает, поскольку энергия кванта  $h\nu$  приближается к величине, равной ширине



запрещенной зоны кристалла  $E_g$ . При  $h\nu < E_g$  поглощение практически равно нулю.

Коэффициент поглощения кристалла с пленкой максимален для тех длин волн, для которых толщина пленки  $h_f = \lambda m / 4n_f$ , где  $m = 1, 3, 5, \dots$ . Минимальное поглощение достигается при  $m = 0, 2, 4, \dots$ . При изменении толщины пленки изменяется положение экстремумов и количество полос интерференции. Величина коэффициента поглощения в максимуме зависит от соотношения показателей преломления пленки и кристалла:

$$A_{\max} = 4n_f^2 n / (n_f^2 + n)^2. \quad (3.26)$$

Минимальное поглощение определяется показателем преломления кристалла и не зависит от свойств пленки:

$$A_{\min} = 4n / (n + 1)^2. \quad (3.27)$$

На рис. 3.54 показаны зависимости  $n^2(\lambda)$  для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$ , а также зависимость  $n(\lambda)$  для монокристалла Si. Значение  $A_{\max} = 1$ , т. е. полное просветление, достигается при выполнении условия  $n_f = n^{1/2}$ . Для пленки нитрида кремния на кремнии в диапазоне длин волн  $400 \div 1200$  нм это условие приблизительно выполняется ( $n_f \approx 2 \div 2,1$ ), тогда как для диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) — нет ( $n_f \approx 1,45 \div 1,47$ ), а максимальные значения коэффициента поглощения составляют примерно 0,9 (рис. 3.55).

Например, для  $\lambda = 600$  нм  $n = 3,867$  (Si),  $n^2 = 2,12$  ( $\text{SiO}_2$ ) и  $n^2 = 4,08$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), коэффициент поглощения  $A_{\max} = 0,915$  для структуры Si– $\text{SiO}_2$  и  $A_{\max} = 0,999$  для структуры Si– $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Практически полного просветления можно также достичь при нанесении на кремний ( $n \approx 3,8 \div 7$  в видимом спектре) пленок фианита ( $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ;

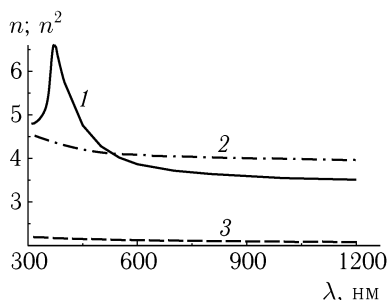


Рис. 3.54. Показатель преломления монокристалла кремния (1) и квадрат показателя преломления нитрида кремния (2) и диоксида кремния (3)

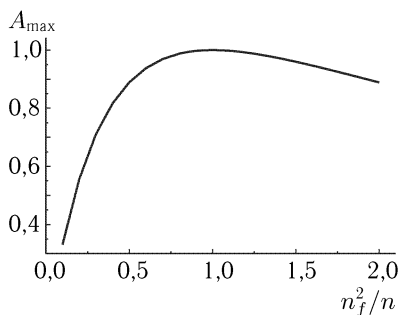


Рис. 3.55. Максимальный коэффициент поглощения света структурой, состоящей из прозрачной пленки и непрозрачного кристалла

$n_f \approx 2 \div 2,2$ ), диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ;  $n_f \approx 2,3$ ) и т. п. Поскольку не существует прозрачных материалов с показателем преломления более высоким, чем показатель преломления кремния, с помощью нанесенной пленки уменьшить поглощение структуры кремний–пленка невозможно.

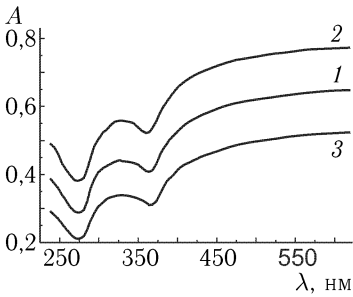


Рис. 3.56. Спектр поглощения при нормальном падении света на поверхность монокристалла кремния (1) и при падении под углом  $45^\circ$ : *s*-поляризация (2) и *p*-поляризация (3)

Если свет падает на поверхность кристалла под разными углами, то коэффициент поглощения для *s*-поляризации ( $A_s$ ) выше, а для *p*-поляризации ( $A_p$ ) ниже, чем при нормальном падении (рис. 3.56). Однако среднее значение  $\bar{A} = 0,5(A_s + A_p)$  для света, падающего под углом, не слишком отличается от коэффициента поглощения при нормальном падении, поэтому практически для любых оценок можно использовать результаты расчетов при нормальном падении. В табл. 3.9 приведены данные по средним коэффициентам поглощения света для нескольких лазерных линий при падении под разными углами, включая и нормальное.

Таблица 3.9. Средний по двум поляризациям коэффициент  $\bar{A}$  поглощения света монокристаллом кремния при разных углах падения на поверхность

Угол падения, град	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\lambda = 337$ нм	0,437	0,437	0,438	0,438	0,442	0,45	0,466	0,494	0,512
$\lambda = 532$ нм	0,37	0,37	0,369	0,368	0,367	0,366	0,371	0,394	0,432
$\lambda = 633$ нм	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345	0,346	0,358	0,431

С увеличением угла падения коэффициент поглощения увеличивается. Он максимален при падении света под углом Брюстера (для кремния — вблизи  $80^\circ$ ). При дальнейшем увеличении угла поглощение уменьшается, и при скользком падении света (угол падения  $90^\circ$ ) коэффициент поглощения для любой длины волны равен нулю.

Изменять оптические свойства калориметра путем нанесения на поверхность просветляющих и отражающих покрытий можно в области спектра  $\lambda > 100 \div 150$  нм. Для излучения с  $\lambda \leq 50 \div 100$  нм коэффициенты поглощения  $A$  всех материалов близки к единице, поскольку малы френелевы потери (показатель преломления мало отличается

от единицы, а показатель поглощения намного меньше единицы, поэтому  $R \ll 1$  и  $A \approx 1$ ). На рис. 3.57 показаны спектры поглощения кремния и золота. Существенные различия в величине  $A$  наблюдаются при  $\lambda > 100$  нм.

В табл. 3.10 приведены значения действительной ( $n$ ) и мнимой ( $k$ ) частей комплексного показателя преломления для металла (Al), полупроводника (Si) и диэлектрика (алмаз) в области длин волн  $\lambda = 11,4 \div 121,6$  нм.

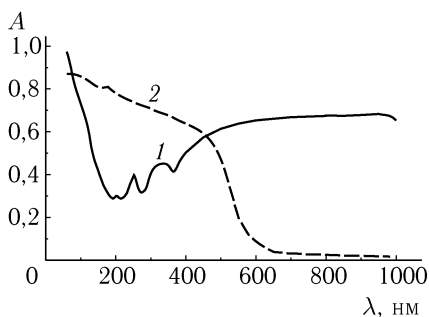


Рис. 3.57. Спектры поглощения при нормальном падении света на поверхность монокристалла кремния (1) и пленки золота (2)

Таблица 3.10. Оптические постоянные ( $n/k$ ) в области вакуумного ультрафиолета [3.50]

$\lambda$ , нм	Al	Si	Алмаз (пленка)
11,4	0,983/0,0381	0,994/0,0196	
17,1	1,04/0,0159	0,962/0,0195	
25,6	0,964/0,0116	0,943/0,0301	0,914/0,0656
32,7	0,938/0,0203	0,914/0,0531	0,870/0,122
37,9	0,914/0,0307	0,890/0,0758	0,857/0,159
44,8	0,883/0,0412	0,854/0,0985	0,844/0,186
48,9	0,857/0,053	0,833/0,13	0,843/0,200
58,4	0,796/0,0959	0,781/0,209	0,786/0,273
67,1	0,723/0,191	0,810/0,331	0,785/0,388
73,6	0,681/0,286	0,788/0,422	0,825/0,498
83,4	0,67/0,391	0,849/0,567	0,881/0,602
92,0	0,677/0,423	0,925/0,646	0,969/0,693
98,9	0,684/0,468	1,02/0,707	1,15/0,789
104,8	0,691/0,585	1,00/0,715	1,23/0,823
108,6	0,671/0,57	0,980/0,707	1,25/0,698
113,5	0,626/0,659	1,09/0,784	1,47/0,640
121,6	0,607/0,855	1,12/0,845	1,17/0,619

Различия в поглощательной способности разных материалов можно использовать для выяснения роли, которую играет оптическое излучение в тепловом балансе калориметра. Например, сравнение кинетики

нагрева калориметров, изготовленных из монокристалла Si и плавленного кварца ( $\text{SiO}_2$ ), позволяет установить, влияет ли излучение в диапазоне  $0,2 \div 1$  мкм на скорость нагревания калориметра. На рис. 3.58 приведены спектральные зависимости поглотательной способности

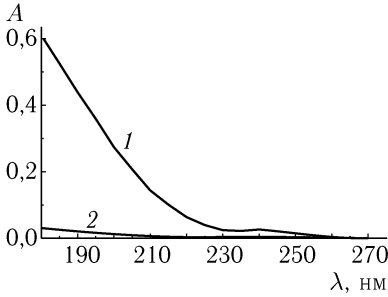


Рис. 3.58. Спектр поглощения УФ-излучения плавленным кварцем марок KB (1) и КУ (2)

плавленного кварца толщиной 1 мм при нормальном падении света. Формы края поглощения кварцевых стекол разных марок в диапазоне  $160 \div 270$  нм существенно различаются, поэтому спектры пропускания и отражения конкретного применяемого стеклянного калориметра желательно изучить с помощью спектрофотометра.

Для когерентного света ( $\Delta\lambda \ll \ll \lambda^2/4nh$ ) коэффициент поглощения в плоскопараллельной пластинке описывается (при  $\kappa^2 \ll n^2$ ) выражением, в котором числитель тот же самый, что и в (3.24), а знаменатель отличается присутствием гармонического члена, связанного с интерференцией:

$$A = (1 - R_1)[1 - \exp(-\alpha h)][1 + R_2 \exp(-\alpha h)][1 + R_1 R_2 \exp(-2\alpha h) - 2(R_1 R_2)^{1/2} \exp(-\alpha h) \cos(2nkh)]^{-1}. \quad (3.28)$$

Максимальное поглощение достигается в случае, когда знаменатель принимает минимальное значение, т. е. при  $\cos(2nkh) = 1$ :

$$A_{\max} = (1 - R_1)[1 - \exp(-\alpha h)][1 + R_2 \exp(-\alpha h)] \times [1 - (R_1 R_2)^{1/2} \exp(-\alpha h)]^{-2}. \quad (3.29)$$

Минимальное поглощение достигается тогда, когда знаменатель принимает максимальное значение, т. е. при  $\cos(2nkh) = -1$ :

$$A_{\min} = (1 - R_1)[1 - \exp(-\alpha h)][1 + R_2 \exp(-\alpha h)] \times [1 + (R_1 R_2)^{1/2} \exp(-\alpha h)]^{-2}. \quad (3.30)$$

На рис. 3.59 показан участок спектра поглощения когерентного света монокристаллом кремния толщиной 0,5 мм в области края межзонных переходов. Расстояние между двумя соседними максимумами поглощения составляет около 0,3 нм. На рис. 3.60 для того же кристалла показан более широкий участок спектра, на котором происходит переход от области непрозрачности к области прозрачности кремния. Верхняя кривая является огибающей интерференционных максимумов, а нижняя — огибающей интерференционных минимумов поглощения.

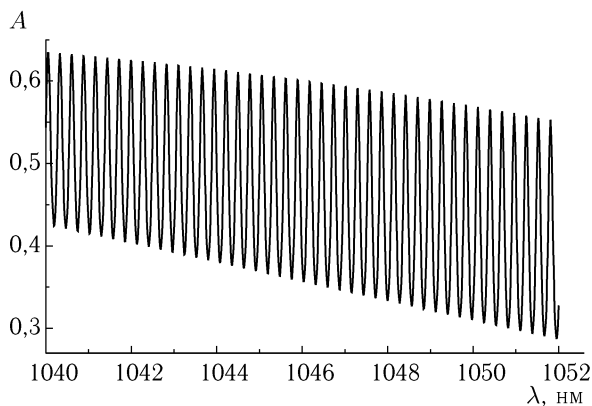


Рис. 3.59. Спектр поглощения когерентного света кремнием

В интервале, показанном на рисунке, укладывается более 500 периодов интерференции. Различие между максимальным и минимальным поглощением при увеличении длины волны вначале растет, а затем уменьшается. В коротковолновой области  $A_{\max} \approx A_{\min} \approx (1 - R_1)$  вследствие сильного поглощения света в пластине, когда  $\exp(-\alpha h) \approx 0$ . В длинноволновой области  $A_{\max} \approx A_{\min} \approx 0$  вследствие слабого поглощения света, когда  $\exp(-\alpha h) \approx 1$ .

При нагревании кристалла достаточно мощным лазерным пучком с фиксированной длиной волны, лежащей в области края поглощения, происходит увеличение показателя преломления. При этом изменяется фаза  $2nkh$  в выражении (3.28). Изменение фазы приводит к осцилляциям коэффициента поглощения  $A$ . Кроме того, при нагревании увеличивается линейный коэффициент поглощения  $\alpha$ , что выглядит как сдвиг края поглощения в длинноволновую область.

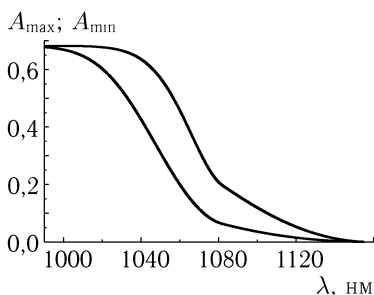


Рис. 3.60. Огибающие коэффициента поглощения когерентного света в области края межзонных переходов

### 3.10. Пределы применения сканирующей калориметрии

Сканирующая калориметрия позволяет качественно и количественно изучать тепловые процессы, скорости которых зависят от температуры поверхности. Присутствие теплового источника и действие коге-

рентного механизма теплообмена можно считать доказанными только в том случае, если удастся определить характерные признаки, достоверно отличающие этот механизм от других. Тепловые потоки различной природы из неравновесной низкотемпературной плазмы изменяются с температурой поверхности, что и определяет возможность эффективного применения метода. Скорость превращения энергии в химических и каталитических процессах на поверхности также зависит от температуры. Эти зависимости приобретают характер индивидуальных признаков разных тепловых процессов и позволяют выделять вклады, вносимые ими в интегральный тепловой поток.

Однако изучение взаимодействия высокотемпературной плазмы с поверхностью с помощью метода СКР представляется малоэффективным, поскольку кинетическая энергия частиц, падающих на поверхность, велика. При этом тепловой поток зависит только от потока и энергии частиц, но не зависит от температуры поверхности. В результате отсутствует возможность получать температурную зависимость передаваемой мощности. В указанных условиях можно измерять повышение температуры калориметра, но такой метод не позволяет регистрировать какие-либо индивидуальные признаки тепловых потоков, не обеспечивает селективности по отношению к тепловым потокам разной природы (заряженные частицы, атомы перезарядки, излучение) и поэтому неинформативен.

Можно выделить следующие режимы калориметрического эксперимента: а) режим дефицита энергии (малые изменения температуры калориметра); ограничения по диапазону изменения температуры могут быть связаны с эффективным теплоотводом от образца или с низким энерговыделением в импульсный разряд; б) режим дефицита мощности, при котором мала скорость изменения температуры (маломощные тепловые источники с неограниченной продолжительностью действия); в) режим избытка энергии (достижение температуры плавления образца); г) режим избытка мощности (плавление поверхности при холодном образце).

Имеется ряд очевидных температурных условий, ограничивающих применение сканирующей калориметрии в двух последних режимах. Если на плоский калориметр толщиной  $h$  в течение времени  $\tau$  падает тепловой поток с плотностью  $D$  [Вт/см<sup>2</sup>], то возникают следующие ограничения, связанные с возможностью разрушения калориметра.

1. По плотности потока (в случае импульсов длительностью  $\tau < h^2/\kappa$ , где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности): поверхность не должна нагреваться до температуры плавления  $T_m$ . Отсюда

$$D_{\max} < (T_m - T_0) c \rho (\kappa / \tau)^{1/2},$$

где  $T_0$  — начальная температура;  $c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность материала. Предельная плотность потока в этом случае не зависит от  $h$ , поскольку противоположная сторона в течение импульса остается холодной.

2. По поглощенной энергии: температура калориметра за время измерения ( $\tau > h^2/\kappa$ ) не должна достигать температуры плавления. В случае  $D \gg D_R$ , где  $D_R$  — плотность мощности радиационного теплоотода, это условие имеет вид

$$D_{\max} < c\rho h(T_m - T_0)/\tau.$$

Если же падающий тепловой поток компенсируется радиационным теплоотводом, необходимо выполнение условия

$$D_{\max} < 2\varepsilon\sigma T_m^4,$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент излучения;  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана.

Кроме ограничений, связанных с разрушением калориметра, имеются ограничения, связанные с методом измерения температуры. Лазерная интерференционная термометрия может проводиться в диапазоне температур, в котором поглощение зондирующего излучения не слишком велико (в противном случае амплитуда осцилляций интенсивности света, отраженного от пластинки, мала для определения сдвига интерференционных полос при нагревании). Верхний предел измеряемых температур для кремния толщиной порядка 1 мм лежит в диапазоне  $600 \div 1000$  К (в зависимости от длины волны зондирующего света).

Второе ограничение интерференционной термометрии связано с ухудшением резонансных свойств образца, выполняющего роль оптического резонатора Фабри–Перо, при развитии шероховатости поверхности.

**Шероховатость при травлении.** При воздействии химически активной плазмы на поверхность образца возникает ее шероховатость. При этом растет рассеяние зондирующего света, уменьшается коэффициент отражения света поверхностью и падает контраст интерферограммы. На рис. 3.61 показан микрорельеф поверхности монокристалла кремния после трехминутного пребывания в объемной плазме  $\text{CF}_4$  при давлении 40 Па. Картина шероховатости получена с помощью сканирующего туннельного микроскопа СММ-2000Т, размеры в плоскости « $x$ – $y$ » составляют  $6,1 \times 6,2$  мкм<sup>2</sup>, в направлении  $z$  (по вертикали)  $\approx 300$  нм. Видно, что характерные размеры неоднородностей микрорельефа в плоскости составляют  $\Delta x \approx \Delta y \approx 1$  мкм, а по вертикали  $\Delta z \approx 100$  нм. Коэффициент отражения зондирующего света от шероховатой поверхности с высотой микрорельефа  $\sigma$  определяется выражением  $R_s = R_0 \exp[-(4\pi\sigma/\lambda)^2] \approx 0,3R_0$  (где  $R_0$  — коэффициент отражения полированной поверхности) [3.51].

**Шероховатость при фазовом переходе.** Иногда при взаимодействии неравновесной плазмы низкого давления с поверхностью полимерных пленок, нанесенных на монокристаллы кремния, на пленке вследствие электрокапиллярной неустойчивости поверхности развивается шероховатость, которая имеет вид пространственно упорядоченного волнообразного рельефа (рис. 3.62) [3.52, 3.53]. Неустойчивость развивается при выполнении двух условий: а) при наличии разности

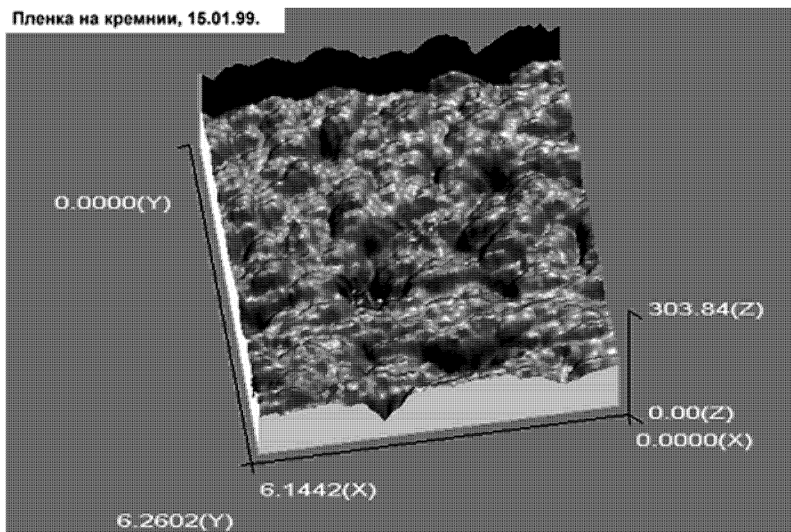


Рис. 3.61. Поверхность монокристалла кремния после воздействия фторсодержащей плазмой. Размеры участка: 6,1 мкм по оси  $x$  и 6,3 мкм по оси  $y$ . Высота по оси  $z$  составляет 304 нм

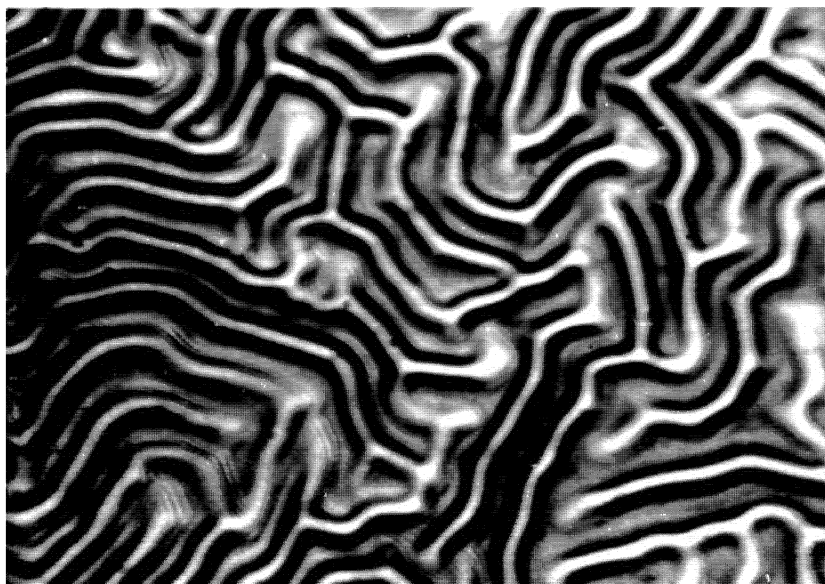


Рис. 3.62. Рельеф поверхности полимерной пленки на кремнии при 1000-кратном увеличении (представлен участок образца размером  $50 \times 35$  мкм)



потенциалов между поверхностью пленки и подложкой, т. е. в электрическом поле  $10^4 \div 10^5$  В/см; б) при достижении температур, при которых полимер становится вязкотекучим. Образовавшийся рельеф имеет пространственный период, близкий к удвоенной толщине пленки. При этом происходит изменение оптической отражательной способности структуры пленка–подложка: полностью исчезает зеркальное отражение, на экране появляются кольцеобразные рефлексy, т. е. свет отражается по коническим поверхностям с вершиной на поверхности пленки. Дальнейшее измерение температуры кристалла невозможно из-за отсутствия сигнала (рис. 3.63).

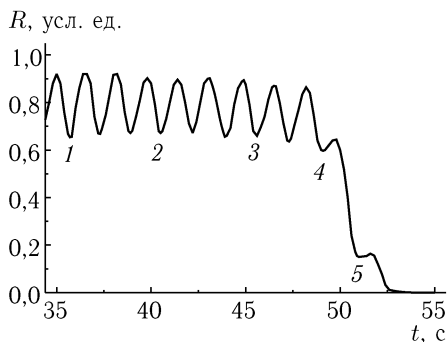


Рис. 3.63. Зависимость интенсивности света ( $\lambda = 1,15$  мкм), зеркально отраженного монокристаллом кремния ( $h = 0,45$  мм) с полимерной пленкой (толщиной 1,5 мкм), от времени после зажигания разряда в азоте при давлении 50 Па. Осцилляции интенсивности связаны с изменением температуры кристалла в разряде. Температура в точках минимумов интерференции [ $^{\circ}\text{C}$ ]: 157,6 (1), 171,7 (2), 185,5 (3), 194,6 (4) и 199,1 (5). Падение отражения при  $t > 48$  с обусловлено формированием рельефа на поверхности вязкотекучей пленки под действием кулоновских сил

Возможны и другие процессы, в результате которых на поверхности образуется периодический или квазипериодический рельеф, приводящий к снижению зеркального отражения света (например, целенаправленное формирование микроструктур при плазмохимическом травлении тонких пленок или кристаллов).

## Глава 4

# МЕХАНИЗМЫ ТЕПЛООБМЕНА НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

В настоящей главе приведены некоторые данные по взаимодействию различных подсистем неравновесного разряда с поверхностью. Выделение подсистем возможно потому, что теплообмен каждой из них с поверхностью происходит относительно независимо от других, поскольку взаимодействие между подсистемами в разряде низкого давления осуществляется медленно. Основными подсистемами являются кинетическая и внутренняя энергия нейтральных частиц, химическая энергия радикалов, кинетическая энергия заряженных частиц, излучение разряда.

### 4.1. Столкновения частиц с поверхностью

Для процессов теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью существенно, какая энергия в среднем передается поверхности одной частицей при одном столкновении. Это зависит от поступательной и внутренней энергии частицы, ее химической активности, свойств поверхности, особенностей взаимодействия. Различия нейтральных и заряженных частиц для теплообмена сводятся обычно к тому, что нейтральные частицы, падающие на поверхность, имеют сравнительно низкую кинетическую энергию (порядка 0,1 эВ), тогда как кинетическая энергия ионов, ускоренных в приповерхностном слое, лежит в диапазоне  $10 \div 1000$  эВ. Нейтральные частицы, образовавшиеся в результате перезарядки ( $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ ) в слое, также имеют большую кинетическую энергию. Сечение резонансной перезарядки ( $A^+ + A \rightarrow A + A^+$ ) сравнимо с газокинетическим сечением частицы или превышает его (например, при столкновении иона  $Ag^+$  с атомом  $Ag$  сечение перезарядки составляет  $3,7 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> при энергии иона 10 эВ и уменьшается до  $2,8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> при увеличении энергии иона до 100 эВ, тогда как сечение столкновения между атомами аргона составляет  $2,6 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>).

**Нейтральные частицы.** Столкновение налетающей медленной частицы с поверхностью может включать следующие процессы: адсорбцию, термализацию, диффузию по поверхности, десорбцию. Адсорбция

(захват частицы поверхностью) происходит в случае, когда частица передает твердому телу избыточную кинетическую энергию и потенциальную энергию и попадает в потенциальную яму, обусловленную взаимодействием с ближайшими атомами поверхности. Глубина потенциальной ямы по порядку величины лежит в диапазоне от 0,1 эВ (физическая адсорбция) до 1 эВ (химическая адсорбция) [4.1]. Глубина потенциальной ямы уменьшается по мере заполнения поверхности адсорбированными частицами, поэтому доля захватываемых частиц уменьшается до тех пор, пока не установится динамическое равновесие потоков частиц на поверхность и в обратном направлении. Не все налетающие частицы адсорбируются даже на чистой поверхности, часть из них отражается обратно. Дело в том, что для адсорбции необходимо одновременное выполнение законов сохранения кинетической энергии и импульса в системе частица–твердое тело таким образом, чтобы налетающая частица передала твердому телу и всю свою энергию, и весь импульс.

Взаимодействие медленной налетающей частицы с поверхностью описывается не классической, а квантовой механикой. Происходит не столкновение двух упругих шаров (одним из которых является атом поверхности), а взаимодействие частицы с колебаниями решетки (фононами). Тяжелая частица (молекула, атом) с тепловой скоростью имеет сравнительно небольшую энергию  $E = mv^2/2$ , близкую к энергии фонона в твердом теле ( $E_{\text{ph}} = h\nu \approx 0,03 \div 0,06$  эВ), но больший импульс  $P = mv$ , в десятки раз превышающий импульс фонона ( $P_{\text{ph}} = \hbar k_0/2\pi$ , где  $k_0 = \pi/L$ ,  $L$  — постоянная решетки кристалла). При столкновении частицы с поверхностью существенную роль играют процессы переброса, в которых закон сохранения импульса выполняется с точностью до значения, кратного постоянной обратной решетки кристалла. Импульс передается всему кристаллу без возбуждения большого числа фононов. Аналогичные процессы происходят при брэгговском отражении рентгеновских лучей кристаллом, а также при испускании или поглощении ядрами, закрепленными в кристаллической решетке, резонансных гамма-квантов без отдачи (эффект Мессбауэра) [4.2]. На рис. 4.1 приведена диаграмма энергия–импульс для случая столкновения атома аргона (массой  $m = 40$  а. е.) с энергией 0,08 эВ с кристаллом кремния [4.3]. По оси абсцисс отложен импульс в безразмерных единицах (величина  $\hbar/2a$  представ-

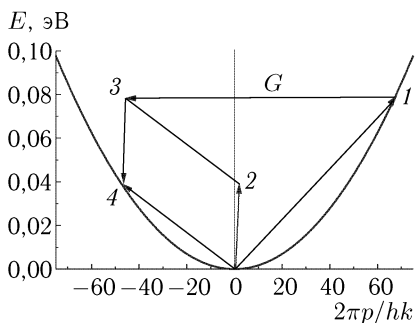


Рис. 4.1. Диаграмма импульс–энергия при отражении частицы от поверхности кристалла

ляет собой максимальный импульс фонона; постоянная Планка  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг · с; постоянная решетки  $a = 0,543$  нм). Парабола описывает взаимосвязь энергии и импульса налетающего атома, точка 1 соответствует выбранному значению кинетической энергии атома (0,08 эВ). Эта энергия равна энергии двух акустических фононов. Однако импульс налетающего атома примерно в 70 раз больше импульса фонона. Точка 2 соответствует фонону с координатами  $2\pi p/hk = 1$  и энергией 0,04 эВ. Чтобы отразиться от поверхности после столкновения, в котором частица передает 0,04 эВ твердому телу и сохраняет 0,04 эВ, необходимо очень большое изменение импульса, соответствующее возбуждению в решетке более чем ста фононов. Подобный процесс невозможен, поскольку на возбуждение каждого из фононов нужна энергия, которой у частицы недостаточно. Для отражения атома от поверхности, т. е. перехода на левую ветвь параболы с отрицательным импульсом, необходима передача решетке импульса  $G$ , происходящая без передачи энергии; в результате атом попадает в точку 3. Дополнительно к этому возбуждается один фонон, после чего атом попадает в точку 4, т. е. отражается от поверхности с энергией 0,04 эВ и импульсом  $2\pi p/hk = 46$ . Аналогичную диаграмму можно построить для случая, когда налетающая частица полностью теряет импульс и кинетическую энергию, т. е. адсорбируется на поверхности. Частицы, относящиеся к разным областям функции распределения по энергиям, взаимодействуют с поверхностью различным образом (например, часть наиболее медленных частиц может получать энергию от решетки).

Для описания результата взаимодействия тепловых частиц с поверхностью используются средние значения. Средняя доля кинетической энергии, переданной частицами твердому телу, характеризуется коэффициентом тепловой аккомодации (введен М. Кнудсенom):

$$\gamma = (\varepsilon_i - \varepsilon_r)/(\varepsilon_i - \varepsilon_s), \quad (4.1)$$

где индекс  $i$  относится к падающей частице, индекс  $r$  — к отраженной, индекс  $s$  — к частице, находящейся в термическом равновесии с поверхностью. Поскольку  $\varepsilon_r \geq \varepsilon_s$ , коэффициент аккомодации  $\gamma \leq 1$ . Коэффициент аккомодации энергии при столкновении частиц с поверхностью аналогичен коэффициенту поглощения света в оптике: обе величины характеризуют долю энергии или мощности, передаваемую твердому телу, изменяются от 0 до 1, зависят от состояния поверхности, а также от угла падения пучка на поверхность. В обоих случаях определить поглощенную часть можно с помощью закона сохранения, измерив мощность, переносимую падающим ( $P_0$ ) и отраженным ( $P_R$ ) пучками. Тогда коэффициент поглощения  $A = 1 - R$ , где  $R = P_R/P_0$ . Различие между коэффициентом аккомодации энергии и коэффициентом поглощения в оптике состоит в том, что после столкновения с поверхностью, характеризуемого коэффициентом аккомодации  $\gamma = 1$ , у частицы остается кинетическая энергия, равная  $1,5kT_s$ , где  $T_s$  — температура поверхности, тогда как для оптики коэффициент

поглощения  $A = 1$  связан с полной трансформацией света в тепловую энергию твердого тела.

Частица может передать поверхности не всю энергию, а с оставшейся энергией десорбироваться в газовую фазу, причем оставшаяся у нее часть энергии может существенно превышать энергию, соответствующую температуре поверхности. Время жизни адсорбированной частицы на поверхности описывается формулой Френкеля:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (4.2)$$

где  $\tau_0$  — период колебания в направлении, нормальном к поверхности;  $\Delta E$  — энергия активации десорбции, равная теплоте адсорбции. Для физически адсорбированных частиц  $\tau$  составляет от 1 пс до 1 мкс; для химически адсорбированных частиц  $\tau \geq 1$  мс.

Для достижения полного теплового равновесия частицы с поверхностью требуется достаточно длительное время: для передачи поступательной энергии — порядка 1 пс, для передачи колебательной энергии — порядка 1 пс на поверхности металла, 1 нс на поверхности полупроводника и 1 мс на поверхности диэлектрика [4.4, 4.5]. Для сравнения: атом Ag ( $m = 40$ ) при тепловой скорости  $v = 4 \cdot 10^4$  см/с (что соответствует температуре  $T = mv^2/k \approx 800$  К) преодолевает расстояние, равное своему диаметру ( $d \approx 0,3$  нм), за время, меньшее 1 пс.

Представления о взаимодействии газа с поверхностью, методах и результатах экспериментальных исследований обобщены в ряде монографий [4.6–4.10]. При изучении тепловых явлений в разрядах любая поверхность покрыта адсорбированными слоями, поэтому практически все величины (вероятности процессов, коэффициенты аккомодации), влияющие на теплообмен, отличаются от справочных данных, полученных при измерениях на чистой поверхности в высоком вакууме.

Коэффициенты тепловой аккомодации кинетической энергии частиц характеризуются следующими значениями [4.9]: на достаточно чистых поверхностях, обезгаженных прогреванием в вакууме,  $\gamma \approx 0,02$  (гелий на вольфраме — He/W), 0,1 (Ag/W), 0,2 (He/Pt); на поверхностях, покрытых известными газами,  $\gamma \approx 0,04$  (гелий на вольфраме, покрытом гелием, — He/W–He), 0,165 (H<sub>2</sub>/W–H), 0,62 (N<sub>2</sub>/W–H), 0,9 (O<sub>2</sub>/W–O). В реакторе газофазного осаждения пленок измерены коэффициенты аккомодации на поверхности нержавеющей стали:  $\gamma = 0,09 \pm 0,01$  для H<sub>2</sub> и  $\gamma = 0,38 \pm 0,03$  для N<sub>2</sub> [4.11].

**Заряженные частицы.** Интегральной характеристикой теплообмена ионного пучка с поверхностью служит коэффициент отражения энергии, определяемый как отношение энергии, уносимой отраженными частицами, к энергии падающих частиц [4.12]:

$$R_E = (1/E_0) \int_0^{E_0} E n(E) dE. \quad (4.3)$$

В пределе  $\varepsilon_i \gg \varepsilon_s$  (где  $\varepsilon_i$  — энергия падающих ионов,  $\varepsilon_s$  — энергия атомов поверхности) коэффициент аккомодации  $\gamma$  связан с  $R_E$  соотношением  $\gamma = 1 - R_E$ . Прямое измерение  $R_E$  является сложной задачей: меняется зарядовое состояние частиц (на поверхность падают ионы, а отражаются нейтральные частицы), появляется разброс по энергиям и углам отражения. Поэтому  $R_E$  проще всего определить, измерив мощность, передаваемую ионным пучком твердому телу.

По мере увеличения энергии иона коэффициент  $R_E$  для данной комбинации ион–мишень уменьшается, а передаваемая мишени мощность  $P = (1 - R_E)P_i$  растет (здесь  $P_i$  — мощность ионного пучка, падающего на поверхность). В пределе больших энергий последнее очевидно: ионы начинают проникать в твердое тело, которому при этом передается практически вся энергия. Изучение взаимодействия ионных пучков связано в основном с проблемой теплообмена горячей плазмы с первой стенкой установок управляемого термоядерного синтеза, поэтому наиболее полные экспериментальные данные относятся главным образом к легким ионам ( $H^+$ ,  $D^+$ ,  $H_2^+$ ,  $D_2^+$  и  $He^+$ ), бомбардирующим поверхность  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ta$ ,  $Mo$  и т. д. При энергиях  $100 \div 1000$  эВ коэффициент отражения энергии этих ионов составляет примерно  $0,1 \div 0,3$ . Однако при уменьшении энергии иона от 200 эВ до  $\sim 10$  эВ коэффициент отражения быстро увеличивается до 0,4 ( $Xe^+/Au$ ), 0,75 ( $Ar^+/Au$ ) и даже до 0,9 ( $He^+/Au$ ) [4.13].

Ускоренные ионы имеют сравнительно большие энергии ( $E_i/W \gg \gg 1$ , где  $E_i$  — кинетическая энергия иона;  $W$  — потенциал притяжения к поверхности). Нейтрализация иона происходит на расстоянии порядка 1 нм за счет туннелирования электрона с поверхностных состояний. Проникновение образовавшегося атома в поверхность еще практически отсутствует (т. е. энергия  $\leq 40$  эВ/атом). Силы отталкивания стремятся к бесконечности, и атомы, вовлеченные во взаимодействие, ведут себя как твердые сферы [4.7]. Кроме того, все атомы поверхности практически неподвижны. Из законов сохранения кинетической энергии и импульса в упругом столкновении получаем, что при лобовом парном столкновении налетающей частицы с атомом поверхности энергия  $\Delta E$ , отдаваемая налетающим атомом неподвижному атому поверхности, описывается выражением

$$\Delta E/E_i = 4\mu/(\mu + 1)^2, \quad (4.4)$$

где  $\mu = M/M_s$  — отношение масс. При учете нелобовых столкновений равенство не выполняется точно, хотя величина  $\Delta E/E_i$  имеет для больших энергий падения предельное значение, пропорциональное  $\mu/(\mu + 1)^2$ . Из (4.3) видно, что максимальная доля энергии налетающего иона, равная единице, передается атому поверхности при равенстве масс иона и атома поверхности ( $\mu = 1$ ). При существенном отличии масс (т. е. при  $\mu \ll 1$  и  $\mu \gg 1$ ) передаваемая доля энергии мала. При  $\mu \ll 1$  доля энергии увеличивается с увеличением массы иона или уменьшением массы атома поверхности:  $\Delta E/E_i = 4\mu$ ; при  $\mu \gg 1$

передаваемая доля уменьшается с увеличением массы иона или уменьшением массы атома поверхности:  $\Delta E/E_i = 4/\mu$ .

Однако практически во всех случаях экспериментальные данные не описываются простой зависимостью передаваемой энергии от отношения масс двух твердых сфер. Измеренная экспериментально доля энергии, передаваемой ионом твердому телу, обычно в несколько раз (иногда на порядок) выше, чем это следует из выражения (4.4). Дело в том, что при падении иона на поверхность как правило происходит не однократное парное столкновение, а более сложные процессы: а) многочастичное взаимодействие; б) многократные столкновения с атомами приповерхностного слоя; в) проникновение в твердое тело на глубину порядка постоянной решетки. Кроме того, на любой поверхности имеется шероховатость; характерные размеры микрорельефа на полированной поверхности составляют единицы или десятки нанометров.

Результаты экспериментального изучения процессов передачи энергии твердому телу при ионной бомбардировке позволяют сделать следующие выводы [4.14]. Энергия, передаваемая ионами  $N_2^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Kr^+$  на поверхность вольфрама, пропорциональна энергии ионов, т. е. доля энергии, передаваемая на поверхность, остается постоянной в диапазоне энергий  $25 \div 600$  эВ и составляет от 0,4 до 0,6. При уменьшении энергии иона энергия, передаваемая на поверхность, стремится к величине, близкой к потенциалу ионизации атома:  $22 \pm 3$  эВ для  $He$ ,  $15 \pm 2$  эВ для  $Ar$ ,  $12 \pm 1$  эВ для  $Xe$  [4.13]. Это означает, что вся энергия, выделившаяся при нейтрализации иона, передается твердому телу. Авторы [4.15] считают, что поверхность принимает всю энергию ионизации и небольшую долю ( $\leq 0,2$ ) кинетической энергии медленного иона. Например, энергия, передаваемая поверхности ионом кислорода с энергией 10 эВ, составляет примерно 15 эВ.

Для многоатомных ионов ( $C_4H_4S^+$ ), падающих на поверхность (111) золота, в диапазоне энергий  $10 \div 30$  эВ получена линейная зависимость энергии, передаваемой поверхности, от энергии иона:  $E_{surf} = 0,15E_i + 1,4$  [4.16]. Отсюда следует, что поверхности передается малая доля как кинетической энергии иона, так и энергии ионизации (всего 1,4 эВ). Для ионов  $Si(CD_3)_3^+$  в диапазоне энергий  $10 \div 50$  эВ также получена линейная зависимость между  $E_{surf}$  и  $E_i$ , но прямая пересекает ось ординат при отрицательных значениях энергии:  $E_{surf} = 0,43E_i - 4,9$  на чистой поверхности  $Au$  (111). В данном случае отрицательность энергии, переданной поверхности при  $E_i \leq 11,4$  эВ, означает, что после столкновения отраженная частица уносит энергию твердого тела. Почему это может происходить, неясно. Возможно, имеется неучтенная методическая погрешность, поскольку величина  $E_{surf}$  не измеряется прямым методом (например, по нагреву калориметра), а определяется из уравнения баланса:  $E_{surf} = E_i - E_{scat} - E_{int}$ , где измеряемыми величинами являются энергия отраженных ионов  $E_{scat}$  и увеличение их внутренней энергии  $E_{int}$ . При столкновениях

с поверхностью золота, покрытой адсорбированными молекулами органических соединений, ионы  $\text{Si}(\text{CD}_3)_3^+$  и  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$  передают поверхности примерно 90% энергии в диапазоне  $10 \div 70$  эВ. В этом случае столкновения являются неупругими (т. е. часть кинетической энергии передается во внутренние степени свободы отраженного иона) [4.16].

В [4.17] методом молекулярной динамики проведено изучение взаимодействия атомарных пучков (He, Ne, Ar, Kr и Xe) с энергией  $10 \div 500$  эВ с поверхностью никеля. Показано, что низкоэнергетичные столкновения тяжелых атомов (Kr и Xe) характеризуются многочастичным взаимодействием с атомами верхнего поверхностного слоя. Столкновения легких атомов (He и Ne) с поверхностью состоят из последовательности парных столкновений. В табл. 4.1 приведены результаты вычислений для угла падения  $45^\circ$ .

Таблица 4.1. Доля энергии  $\Delta E/E$ , передаваемая атомами инертных газов поверхности никеля при энергиях атома  $E = 10 \div 400$  эВ [4.17].

Значение  $\Delta E/E$  в третьем столбце получено с помощью выражения (4.4). Угол падения пучка  $\varphi = 45^\circ$ .

Ni (100)	$\mu$	$\Delta E/E$	10	50	100	200	400
He	0,068	0,24	0,09	0,4	0,65	0,79	0,86
Ne	0,34	0,76	0,30	0,44	0,64	0,74	0,85
Ar	0,68	0,96	0,44	0,57	0,7	0,77	0,8
Kr	1,43	0,97	0,58	0,73	0,84	0,82	0,81
Xe	2,24	0,85	0,64	0,81	0,91	0,86	0,83

Влияние угла падения  $\varphi$  на эффективность передачи энергии описывается выражением

$$\Delta E/E_i = [4\mu/(\mu + 1)^2] \cos^2 \varphi.$$

На рис. 4.2 показаны зависимости  $\Delta E/E_i$  от отношения масс для ионов трех инертных газов (He, Ar и Xe) при энергии падающего иона  $E_i = 300$  эВ. Экспериментальные зависимости [4.13, 4.18] в области  $\mu \gg 1$  не обнаруживают тенденции к снижению  $\Delta E/E_i$  с увеличением  $\mu$ , в отличие от зависимости, описываемой выражением (4.4). Уменьшение величины  $\Delta E/E_i$  в области  $\mu \ll 1$ , согласно данным эксперимента, не столь существенно, как это следует из (4.4).

На рис. 4.3 приведены зависимости  $\Delta E/E_i$  от энергии иона  $\text{He}^+$  при столкновении с поверхностями золота, серебра и меди [4.13, 4.18]. Увеличение энергии падающего иона сопровождается увеличением передаваемой доли энергии  $\Delta E/E_i$ . Эксперимент дает существенно более высокие значения  $\Delta E/E_i$ , чем выражение (4.4). На рис. 4.4 показаны аналогичные зависимости для иона  $\text{Ar}^+$ . В этом случае получено лучшее соответствие экспериментальных данных выражению (4.4). Еще



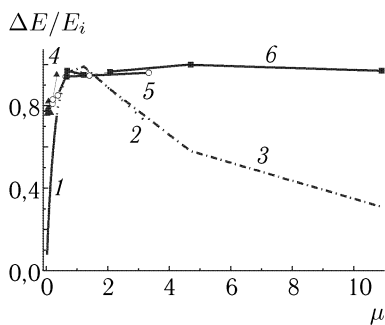


Рис. 4.2. Зависимость доли энергии иона, передаваемой при столкновении с поверхностью, от отношения масс иона и атома поверхности. Оценка на основе модели упругого столкновения шаров (1–3) и экспериментальные данные [4.18] (4–6). Ионы:  $\text{He}^+$  (1, 4),  $\text{Ar}^+$  (2, 5) и  $\text{Xe}^+$  (3, 6)

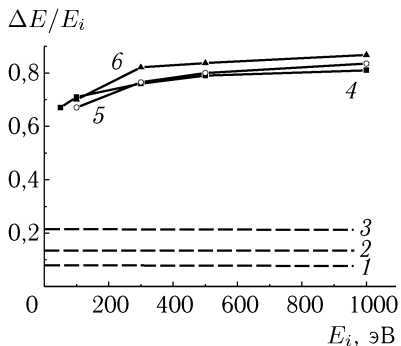


Рис. 4.3. Зависимость доли энергии, переданной ионом гелия при столкновении с поверхностью золота (1, 4), серебра (2, 5) и меди (3, 6), от энергии иона. Оценка на основе модели лобового упругого столкновения шаров (1–3) и экспериментальные данные [4.18] (4–6)

ближе результаты эксперимента и оценка с помощью (4.4) для иона  $\text{Xe}^+$ , бомбардирующего поверхности Au, Pt, Ag и Cu. Однако в случае поверхностей, состоящих из легких атомов (Si, C), возникает расхождение: ион  $\text{Xe}^+$  передает не менее 95% своей энергии в диапазоне  $0,3 \div 4$  кэВ поверхности любого материала, тогда как модель твердых сфер дает довольно низкие значения (например, 0,31 для поверхности углерода). В таблицах 4.2–4.4 приведены данные по передаче энергии ионами поверхностям из различных материалов.

Из приведенных данных следует, что для поверхностей из материалов с близкими атомными массами доля энергии, передаваемая поверхности при ионной бомбардировке, практически одинакова. В диапазоне

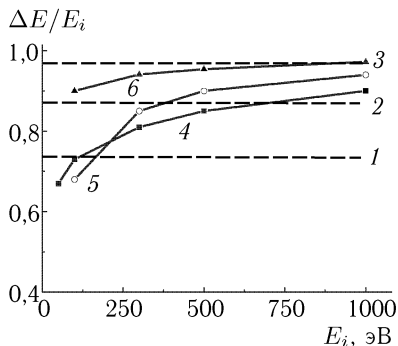


Рис. 4.4. Зависимость доли энергии, переданной ионом аргона при столкновении с поверхностью золота (1, 4), серебра (2, 5) и меди (3, 6), от энергии иона. Оценка на основе модели лобового упругого столкновения шаров (1–3) и экспериментальные данные [4.18] (4–6)

Таблица 4.2. Доля энергии  $\Delta E/E$ , передаваемая ионом  $\text{He}^+$  поверхностям из разных материалов при энергиях иона  $E = 50 \div 1000$  эВ [4.13, 4.18].  
Значение  $\Delta E/E$  в третьем столбце получено с помощью выражения (4.4)

$\text{He}^+$	$\mu$	$\Delta E/E$	$E = 50$ эВ	100 эВ	300 эВ	500 эВ	1000 эВ
Au	0,02	0,078	0,67	0,71	0,76	0,79	0,81
Pt	0,0205	0,079	0,69	0,72	0,78	0,80	0,83
Ag	0,037	0,14		0,67	0,765	0,80	0,835
Cu	0,063	0,22		0,70	0,821	0,837	0,867
Si	0,14	0,43			0,765	0,83	0,88
C	0,333	0,75			0,95	0,97	1,0

Таблица 4.3. Доля энергии  $\Delta E/E$ , передаваемая ионом  $\text{Ar}^+$  поверхностям из разных материалов при энергиях иона  $E = 50 \div 1000$  эВ [4.13, 4.18].  
Значение  $\Delta E/E$  в третьем столбце получено с помощью выражения (4.4)

$\text{Ar}^+$	$\mu$	$\Delta E/E$	$E = 50$ эВ	100 эВ	300 эВ	500 эВ	1000 эВ
Au	0,2	0,56	0,67	0,73	0,81	0,85	0,9
Pt	0,205	0,565	0,69	0,76	0,83	0,86	0,91
Ag	0,37	0,79		0,68	0,85	0,90	0,94
Cu	0,63	0,95		0,9	0,941	0,954	0,972
Si	1,4	0,97		0,90	0,946	0,959	0,98
C	3,33	0,71			0,96	0,99	1,0

Таблица 4.4. Доля энергии  $\Delta E/E$ , передаваемая ионом  $\text{Xe}^+$  поверхностям из разных материалов при энергиях иона  $E = 50 \div 1000$  эВ [4.13, 4.18].  
Значение  $\Delta E/E$  в третьем столбце получено с помощью выражения (4.4)

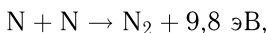
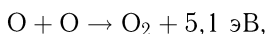
$\text{Xe}^+$	$\mu$	$\Delta E/E$	$E = 50$ эВ	100 эВ	300 эВ	500 эВ	1000 эВ
Au	0,667	0,96	0,94	0,95	0,94	0,96	0,97
Pt	0,673	0,96	0,95	0,96	0,97	0,98	0,97
Ag	1,22	0,99			0,95	0,955	0,96
Cu	2,07	0,88		0,96	0,964	0,978	0,976
Si	4,7	0,58			1,0	0,985	0,98
C	10,9	0,31		0,93	0,97	0,99	0,99

энергий 300 ÷ 1000 эВ доля энергии, передаваемая поверхности, также постоянна.

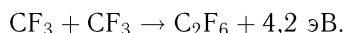
Для области наиболее низких энергий ионов (10 ÷ 100 эВ) экспериментальных данных по передаче энергии твердой поверхности очень мало. Для атомарных и молекулярных ионов, играющих значительную роль в процессах травления в микротехнологии ( $F^+$ ,  $Cl^+$ ,  $Br^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$  и т. д.), экспериментальные данные вообще отсутствуют.

## 4.2. Экзотермические процессы на поверхности

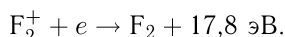
**Каталитические процессы.** На скорость теплообмена плазмы с поверхностью влияют многие химические процессы, сопровождающиеся тепловыделением. Одним из таких процессов является происходящая на поверхности рекомбинация нейтральных частиц (атомов и радикалов) с образованием молекулы и выделением энергии диссоциации. Например, это может быть рекомбинация атомов кислорода или азота:



а также рекомбинация многоатомных радикалов:



Для теплообмена плазмы с поверхностью при давлениях порядка 1 Торр подобные процессы имеют большее значение, чем рекомбинация заряженных частиц, поскольку степень ионизации атомов и молекул в неравновесных разрядах на 2–4 порядка ниже степени диссоциации вследствие более высоких энергетических порогов. Только при очень низких давлениях ( $\leq 0,1$  Па) и высокой степени ионизации газа ( $\geq 10^{-2}$ ) существенную роль в теплообмене может играть рекомбинация заряженных частиц на поверхности, например, в результате реакций



Для описания рассматриваемых процессов применяются две величины, определяемые экспериментально: вероятность процесса  $\gamma$  (отношение числа актов, приводящих к рекомбинации или дезактивации, к полному числу столкновений активных частиц с поверхностью) и коэффициент аккомодации  $\beta$ , определяемый как отношение энергии, передаваемой твердому телу, к ее максимально возможному значению.

Процессы рекомбинации атомов атмосферных газов (N, O) для различных поверхностей изучены применительно к задачам теплообмена

в области аэрокосмической техники [4.19]. Особенностью экспериментальных условий в этих задачах является большая (достигающая нескольких эВ) кинетическая энергия нейтральных частиц при столкновении с поверхностью.

Рекомбинация атомов на поверхности характеризуется меньшей энергией активации, чем в газовой фазе, и происходит посредством двух разных механизмов [4.20]. В одном из них (ассоциативном механизме Ленгмюра–Хиншельвуда) рекомбинируют две частицы, адсорбированные на поверхности. При этом адсорбция и десорбция происходят быстро, а скорость процесса определяется вероятностью реакции между частицами. Наблюдается пропорциональность между скоростью реакции и квадратом плотности потока активных частиц на поверхность.

Другой механизм (ударный механизм Или–Райдила) состоит в том, что частица, налетающая из газовой фазы (или удерживаемая вблизи поверхности силами физической адсорбции), сталкивается с прочно удерживаемой частицей, химически адсорбированной на поверхности. В этом случае скорость пропорциональна плотности потока  $\Gamma$  ( $\text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ ) активных частиц из газовой фазы на поверхность. Тепловая мощность, выделяющаяся на поверхности, определяется выражением  $D = \Gamma\gamma\delta\varepsilon$  (где  $\gamma$  — вероятность рекомбинации;  $\delta\varepsilon$  — энергия, передаваемая твердому телу при рекомбинации).

Вероятности  $\gamma$  рекомбинации атомов при столкновении с поверхностью существенно зависят от материала последней. Например, вероятность рекомбинации атомов кислорода равна 0,17 на меди, 0,24 на серебре,  $2 \cdot 10^{-3}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $7 \cdot 10^{-3}$  на  $\text{NiO}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  на плавленном кварце и  $(0,3 \div 7) \cdot 10^{-3}$  на полиимиде [4.21]. В кислородном разряде термозонд с серебряной поверхностью нагревается быстрее и до более высоких температур, чем термозонд с поверхностью из плавленного кварца. Существует зависимость между каталитической активностью и электронной структурой материала [4.22–4.24]. Среди полупроводниковых оксидов  $p$ -типа наиболее активны  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , тогда как материалы  $n$ -типа ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ ) имеют низкую активность. Кроме того, каталитическая активность падает с увеличением ширины запрещенной зоны. Есть данные о связи каталитической активности материала с подвижностью свободных носителей заряда [4.23]. Известно, что каталитическая активность ряда неметаллических материалов увеличивается при облучении их светом с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны [4.1], однако проявление этого эффекта в плазме не изучено. Например, скорость аккомодации энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода на поверхности монокристалла  $\text{ZnS}$  ( $E_g = 3,7$  эВ), увеличивается на 5 порядков при облучении поверхности светом ультрафиолетового диапазона [4.25], что связано с передачей энергии рекомбинации электронам.

При достаточно высокой степени диссоциации молекул в разряде температура термозонда, на поверхности которого идет рекомбинация атомов, может достигать температуры плавления материала. Результаты экспериментальных исследований тепловыделения в некоторых каталитических процессах на поверхности будут приведены в гл. 6.

Коэффициенты аккомодации различных возбужденных состояний на поверхности плавленого кварца характеризуются следующими значениями [4.4]: вероятность передачи энергии колебаний 1-го возбужденного уровня молекулы  $N_2$  (энергия  $E = 0,37$  эВ) составляет  $\gamma \approx (2 \div 7) \cdot 10^{-4}$ ; вероятность дезактивации метастабильного уровня  $A^3\Sigma_u^+$  молекулы  $N_2$  (энергия  $E \approx 6$  эВ; время жизни  $\tau \approx 2$  с)  $\gamma \approx (0,3 \div 7) \cdot 10^{-4}$ ; вероятность дезактивации синглетного кислорода  $b^1\Sigma_g^+$  ( $E \approx 1,6$  эВ;  $\tau \approx 10$  с) и  $a^1\Delta_g$  ( $E \approx 1$  эВ;  $\tau \approx 4000$  с)  $\gamma \approx 7 \cdot 10^{-3}$ . При увеличении температуры вероятность увеличивается по аррениусовскому закону:  $\gamma \sim \exp(-\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E \approx 0,19$  эВ.

**Конденсация атомов.** Фазовый переход пар-твердое тело с выделением тепла происходит при конденсации атомов на поверхности, состоящей из таких же атомов. При этом выделяется мощность, пропорциональная скорости осаждения:

$$D = (dh/dt)\rho H_0 = (dh/dt)NH, \quad (4.5)$$

где  $dh/dt$  — скорость осаждения пленки;  $\rho$  — плотность пленки;  $N$  — концентрация атомов в единице объема пленки;  $H = H_0/m$  — теплота конденсации атома [Дж/атом];  $H_0$  — теплота конденсации [Дж/г].

В разряде дополнительными факторами нагрева являются кинетическая энергия атомов, бомбардировка поверхности заряженными частицами, выделение энергии ионизации (при рекомбинации заряженных частиц), излучение плазмы. Поэтому при осаждении пленок выделяется теплота, в несколько раз превосходящая теплоту конденсации атомов и зависящая от условий эксперимента, тогда как значение теплоты конденсации характеризует только материал осаждаемой пленки, но не включает кинетическую энергию атомов и другие возможные энергетические потоки на поверхность. Значения теплоты конденсации в расчете на один атом, осажденный на поверхность, а также тепловая мощность при осаждении металлических пленок со скоростью 1 мкм/мин с помощью ионного распыления мишеней [4.26] приведены в табл. 4.5.

**Плазмохимические реакции.** К значительному выделению тепла приводят многие плазмохимические реакции окислительного типа, протекающие на поверхности. Если в результате образуются нелетучие соединения, реакция практически сразу же прекращается из-за образования разделительного слоя между реагентами, частицы которых должны теперь в диффузионном режиме (т. е. очень медленно) проходить сквозь слой продуктов, чтобы прореагировать друг с другом. Например, при взаимодействии атомарного кислорода с монокристал-

Таблица 4.5. Теплота конденсации и плотность мощности, выделяющейся на поверхности при осаждении пленок различных металлов [4.26]

Материал	Al	Ti	Mo	Ta	W
Масса атома, $10^{-23}$ г	4,5	8	16	30	31
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,7	4,5	10,2	16,7	19,4
Теплота конденсации, эВ/атом	3,3	4,9	6,9	8,1	8,8
Полная энергия, эВ/атом	13	20	47	68	73
Плотность мощности при осаждении пленки со скоростью 1 мкм/мин, Вт/см <sup>2</sup>	0,21	0,33	0,54	0,49	0,56

лом кремния образуется слой нелетучего диоксида кремния ( $O + Si \rightarrow SiO_2$ ); при этом при температурах  $300 \div 700$  К слой толщиной 10 нм является практически непроницаемым для реагентов и реакция дальше не идет.

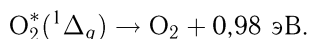
При образовании летучих соединений реакция продолжается до тех пор, пока поддерживается разряд. Например, при взаимодействии атомарного фтора с монокристаллом кремния образуется летучее вещество  $SiF_4$ :  $F + c-Si \rightarrow SiF_4$ . Реакции такого типа широко применяются в плазменной микротехнологии для создания твердотельных микроструктур [4.27, 4.28].

Плазмохимическому воздействию подвергаются полимерные пленки (фото- и электронорезисты), монокристаллы кремния и арсенида галлия, металлические пленки (Al, W, Mo и т. д.). Активными частицами являются электроотрицательные радикалы — чаще всего атомарный кислород или галогены (F, Cl, Br и т. д.). В результате реакции образуются летучие соединения ( $CO_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $SiF_4$ ,  $AlCl_3$  и т. д.). Многие поверхностные реакции можно существенно ускорить, подвергая поверхность ионной бомбардировке (так, скорость реакции  $XeF_2 + Si \rightarrow SiF_4 + Xe$  увеличивается на порядок при плотности ионного тока 1 мкА/см<sup>2</sup>, причем эффект слабо зависит от природы ионов [4.29]). В некоторых случаях реакция идет только под действием ионной бомбардировки (например, реакция  $Cl_2 + Si \rightarrow SiCl_4$ ).

Тепловыделение реакции травления, приводящей к удалению материала с поверхности, описывается выражением, аналогичным (4.5). Теплота экзотермических плазмохимических реакций превышает 10 кДж/г (значение относится к массе материала, удаленного с поверхности). При скоростях травления 1 мкм/мин мощность тепловыделения реакции составляет примерно  $0,1 \div 0,5$  Вт/см<sup>2</sup>. Скорость химической реакции и выделяемая тепловая мощность обычно увеличиваются с температурой поверхности, что является существенным признаком этого механизма теплообмена. Однако в случае интенсивной ионной бомбардировки возможно уменьшение энергии активации до пренебрежимо малых значений (вплоть до ну-

левого), что проявляется в отсутствии зависимости скорости реакции и выделяемой мощности от температуры поверхности. Результаты исследований тепловыделения некоторых плазмохимических реакций, применяющихся в микротехнологии, подробно обсуждаются в гл. 7.

К тепловыделению на поверхности приводит также дезактивация (тушение) метастабильных возбужденных состояний атомов и молекул при их столкновении с поверхностью, например тушение синглетного кислорода:



Для большинства рассмотренных выше процессов распределение выделившейся энергии между твердым телом и образовавшейся частицей, т. е. значение  $\beta$ , неизвестно.

### 4.3. Перенос энергии и частиц к поверхности

Кроме столкновений и химических реакций непосредственно на поверхности, взаимодействие плазмы с поверхностью включает такие процессы, как теплопроводность и диффузию частиц (например, возбужденных или химически активных). Именно процессами тепло- и массопереноса определяются во многих случаях профили концентрации активных частиц и температуры газа вблизи поверхности. Скорость химического процесса на поверхности задается потоком активных частиц, который, в свою очередь, определяется концентрацией этих частиц непосредственно вблизи поверхности. В тех случаях, когда лимитирующей стадией химического или каталитического процесса является перенос реагентов из невозмущенного разряда к поверхности, концентрация активных частиц у поверхности существенно ниже их концентрации в разряде. При этом скорость реакции слабо зависит не только от температуры поверхности, но и от площади образца, на которой протекает реакция (в отличие от влияния эффекта загрузки). Зависимости скорости реакций от параметров разряда, полученные в таких условиях, в действительности отражают не собственный характер реакций, а поведение процессов переноса. Влияние макрокинетики, включающей как химические процессы, так и процессы переноса, увеличивается с повышением давления в реакторе.

При достаточно низких давлениях ( $\leq 1$  Торр) и высоких скоростях реакции возможен эффект загрузки, заключающийся в уменьшении скорости реакции при увеличении площади, на которой идет травление. Причина состоит в ограниченной скорости генерации активных частиц в разряде и уменьшении их концентрации в объеме при увеличении площади подложки. Чтобы зарегистрировать температурную зависимость скорости химической реакции без искажений, обусловленных эффектом загрузки, необходимо применять образцы небольших размеров. Особенности реакций, связанные с влиянием эффекта загрузки,

проявляются также и в температурных зависимостях скорости нагревания подложек.

Данные по теплоемкости и теплопроводности разных газов были приведены в гл. 3. Для оценок характерных времен переноса энергии в газе необходимо знать коэффициент температуропроводности  $\varkappa = \lambda / c\rho$ , близкий по величине к коэффициенту диффузии частиц. Коэффициент теплопроводности при низких давлениях растет пропорционально давлению, а при достаточно высоких давлениях не изменяется. Коэффициент  $\varkappa$  в области низких давлений не изменяется с давлением, поскольку  $\lambda$  и  $\rho$  пропорциональны  $p$ . Характерное время переноса тепла на расстояние  $h$  составляет  $\tau \sim h^2 / \varkappa$ .

Одной из характеристик переноса является кинематическая вязкость  $\nu = 0,33v\lambda_p$  (где  $v$  — средняя тепловая скорость частиц газа;  $\lambda_p$  — длина свободного пробега). Эта величина совпадает с коэффициентом диффузии и характеризует неупорядоченное движение частиц, приводящее к выравниванию концентраций. В табл. 4.6 приведены значения кинематической вязкости для разных газов при давлении 66 Па, позволяющие оценивать характерные длительности процессов переноса. Очевидно, что при давлении 6,6 Па значение  $\nu$  в 10 раз выше, чем при 66 Па.

Таблица 4.6. Кинематическая вязкость газов  $\nu$  (см<sup>2</sup>/с) при давлении 0,5 Торр

$T, ^\circ\text{C}$	20	50	100	200	300	400
He	1760	2080	2650	3950	5450	7160
N <sub>2</sub>	230	270	340	510	710	920
O <sub>2</sub>	230	270	350	520	720	950
Ar	200	240	310	460	650	860

Например, время переноса возбужденных молекул O<sub>2</sub><sup>\*</sup> из катодного разряда на поверхность калориметра через пограничный слой толщиной  $h = 1$  см при средней температуре в слое 100 °С составляет  $\tau_d \approx h^2 / \pi^2 \nu \approx 0,3$  мс. Мы считаем, что в пограничном слое концентрация электронов ниже, чем в объеме разряда, поэтому возбуждения молекул электронным ударом в слое не происходит. Если время жизни  $\tau^*$  возбужденного уровня больше, чем время переноса по толщине слоя, активные частицы достигают поверхности. Для короткоживущих возбужденных состояний ( $\tau^* \ll \tau_d$ ) достижение поверхности невозможно. Следовательно, прямой вклад в теплоперенос могут давать лишь метастабильные возбужденные уровни, время жизни которых превышает 0,3 мс. Такими уровнями обладает, например, синглетный кислород: для уровня O<sub>2</sub><sup>\*</sup> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) радиационное время жизни  $\tau^* \approx 3900$  с, а для O<sub>2</sub><sup>\*</sup> (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)  $\tau^* \approx 12$  с.



Поскольку  $\lambda_p \sim 1/\sigma n$  (где  $\sigma$  — сечение столкновения;  $n$  — концентрация частиц), кинематическая вязкость и коэффициент диффузии частиц обратно пропорциональны давлению. Для диффузии многоатомных молекул существенно то, что они обладают большими сечениями столкновений и, кроме того, более низкой тепловой скоростью ( $v \sim M^{-1/2}$ ). Например, при одинаковых условиях длина свободного пробега молекулы  $\text{Cl}_2$  в 2,3 раза меньше, чем молекулы  $\text{O}_2$ , и в 3,9 раза меньше, чем молекулы  $\text{H}_2$ . Поэтому коэффициенты диффузии возбужденных тяжелых многоатомных молекул ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$  и т. д.) примерно на порядок меньше, чем молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ .

Переход от континуального режима теплообмена к свободномолекулярному происходит, когда длина свободного пробега частиц газа во много раз превосходит размер калориметра. Приближение континуального теплообмена справедливо, если длина свободного пробега во много раз меньше размеров калориметра. Для большого диапазона давлений не выполняется достаточно хорошо ни одно из этих приближений. Как было показано в гл. 2, использование модели сплошной среды в условиях, находящихся за пределами ее применимости, часто приводит к ошибкам при измерении температуры газа в разряде.

В табл. 4.7 приведены газокинетические диаметры разных частиц  $d$ , их средняя тепловая скорость  $v = (8kT/\pi M)^{1/2}$  и произведение давления на длину свободного пробега частицы, позволяющее определить значение  $\lambda_p$  при любом давлении в разных газах [4.30, 4.31].

Таблица 4.7. Газокинетические параметры атомов и молекул (при 293 К)

	He	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$d, 10^{-1}$ нм	1,94	2,86	2,42	3,2	2,96	5,4	3,46
$v, 10^4$ см/с	12,4	3,95	17,6	4,7	4,4	2,95	3,8
$p\lambda_p, \text{Па} \cdot \text{см}$	1,77	0,63	1,17	0,60	0,64	0,30	0,39

Эффективное сечение столкновений  $\sigma$  [см<sup>2</sup>] между частицами разных газов связано с их газокинетическими диаметрами соотношением  $\sigma = \pi(d_1^2 + d_2^2)/4$ . Если сталкиваются одинаковые частицы ( $d_1 = d_2$ ), получаем  $\sigma = \pi d^2$ . При столкновении частицы с диаметром  $d$  с электроном ( $d_2 = 0$ ) имеем  $\sigma = \pi d^2/4$ .

Число столкновений частиц с поверхностью, приходящееся на единичную площадь в единицу времени, равно  $Z(\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) \approx 0,25nv \approx 2,6 \cdot 10^{20} p / (TM_A)^{1/2}$ , где давление  $p$  выражено в Па, температура  $T$  — в К, масса частиц — в атомных единицах ( $M_A = 2$  для  $\text{H}_2$ ,  $M_A = 40$  для  $\text{Ar}$  и т. д.). Полное число столкновений между частицами в газе пропорционально квадрату давления  $p^2$ , а число столкновений частиц с поверхностью — давлению  $p$ , поэтому при уменьшении давления доля столкновений частиц с поверхностью увеличивается

и становится доминирующей при выполнении условия  $\lambda_p \sim L$  (где  $L$  — характерный размер реактора).

В экспериментах с молекулярными пучками, а также пучками заряженных частиц, проводимых в высоком вакууме (при давлениях  $10^{-5} \div 10^{-3}$  Па), столкновения частиц друг с другом несущественны, влияние процессов переноса отсутствует, а поток частиц на поверхности определяется только эмиссионной способностью источника. Аналогичные ограничения возникают при ионной бомбардировке поверхности при достаточно низких давлениях и больших отрицательных потенциалах поверхности, когда ионы проходят слой пространственного заряда без столкновений: в этом случае поток ионов зависит только от эмиссионной способности плазмы. Мощность, передаваемая на поверхность заряженными частицами, практически полностью определяется ионной бомбардировкой и энергией нейтрализации иона (равной энергии ионизации атома). Электроны тормозятся в приповерхностном слое, и их вклад в теплоперенос обычно невелик. Выражение для плотности мощности имеет вид

$$D_i = 0,25n_e(T_e/M_i)^{1/2}[E_i + (kT_e/2) \ln(M_i/m_e)],$$

где  $n_e$  — концентрация плазмы;  $T_e$  — температура электронов;  $M_i$  и  $m_e$  — массы иона и электрона;  $E_i$  — энергия, набранная ионом за счет разности потенциалов, приложенной между плазмой и поверхностью. Второе слагаемое в скобках представляет собой плавающий потенциал поверхности, обусловленный разной подвижностью электронов и ионов. На рис. 4.5 приведены результаты расчета для плазмы аргона ( $M_i = 40$ ) при  $T_e = 3$  эВ для  $E_i = 0$  и  $E_i = 50$  В. В установках с достаточно высокой концентрацией плазмы плотность теплового потока, связанного с ионной бомбардировкой, достигает ватт на см<sup>2</sup>.

Мощность, обусловленная электронной бомбардировкой поверхности, обычно существенно меньше, поскольку электроны тормозятся полем пространственного заряда и достигают поверхности, имея сравнительно низкую энергию. Основной вклад электронов в теплообмен плазмы с поверхностью, имеющей отрицательный потенциал (порядка  $-10$  В без подачи смещения), обусловлен выделением энергии при рекомбинации электрона и положительного иона. По этой причине

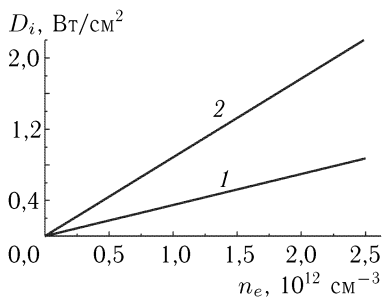


Рис. 4.5. Зависимость мощности, передаваемой на поверхность, от плотности плазмы. Поверхности передается кинетическая энергия иона и энергия нейтрализации (15,7 эВ). Поверхность находится под плавающим потенциалом (1); между плазмой и поверхностью приложена дополнительно разность потенциалов  $-50$  В (2)

в уравнении теплового баланса поверхности чаще всего отсутствует член, связанный с электронной подсистемой разряда.

При достаточно высоких давлениях (порядка десятков Торр и выше) возможны более эффективные процессы теплопереноса, чем молекулярная теплопроводность, обусловленные возникновением конвективных потоков (свободных — под действием архимедовой силы из-за перепада температур в газе в направлении силы тяжести, а также вынужденных — под действием внешнего источника). В разрядах низкого давления роль конвективных потоков не существенна, поэтому в дальнейшем они рассматриваться не будут.

#### 4.4. Оптическое излучение разряда

Излучение плазмы низкого давления обычно описывается моделью [4.32], согласно которой под действием прямого электронного удара частица  $A$  переходит из основного электронного состояния  $A_g$  в возбужденное состояние  $A_i^*$ , затем происходит спонтанный излучательный переход частицы в состояние  $A_j^*$  с меньшей энергией:  $A_i^* \rightarrow A_j^* + h\nu_{ij}$ , где  $h\nu_{ij}$  — энергия фотона. Интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации  $n_i$  возбужденных частиц и вероятности перехода  $A_{ij}$ .

Излучение свободно выходит из плазмы, если ее оптическая толщина в направлении распространения излучения мала:  $\sigma_{ji}n_jL \ll 1$ , где  $\sigma_{ji}$  — сечение поглощения кванта;  $n_j$  — концентрация поглощающих частиц;  $L$  — размер плазмы. Плазма низкого давления является оптически тонкой для тех спектральных линий и полос, для которых нижний электронный уровень не является основным уровнем частицы. При этом сечение поглощения находится в диапазоне  $10^{-18} \div 10^{-22}$  см<sup>2</sup>. Резонансное излучение, возникающее при переходе на основной уровень, очень сильно поглощается из-за большой концентрации частиц на основном уровне и большого сечения поглощения. Для центра спектральной линии, уширенной по Доплеру, сечение поглощения примерно на 3 порядка превышает газокинетическое сечение, составляющее  $\sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. В этом случае плазма лабораторной установки обычно имеет большую оптическую толщину ( $\sigma_{gi}n_gL \gg 1$ ). Для разрядов в смесях инертных и галогенсодержащих газов резонансные линии атомов (указаны в скобках) имеют следующие длины волн:  $\lambda(\text{H}) = 121,6$  нм;  $\lambda(\text{He}) = 58,4$  нм;  $\lambda(\text{Ar}) = 106,8$  нм;  $\lambda(\text{Kr}) = 123,7$  нм;  $\lambda(\text{F}) = 97,6$  нм;  $\lambda(\text{Cl}) = 139,0$  нм;  $\lambda(\text{S}) = 190,2$  нм. Резонансное излучение распространяется в диффузионном режиме (многократно поглощается и переизлучается, прежде чем выйти из плазмы).

Излучение разрядов в газах из многоатомных молекул ( $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}H$ ,  $SF_6$  и т. д.), применяемых в микротехнологии, характеризуется спектром, в котором из-за перекрытия многочисленных полос

формируется континуум и на его фоне видны наиболее сильные полосы и линии (рис. 4.6) [4.33].

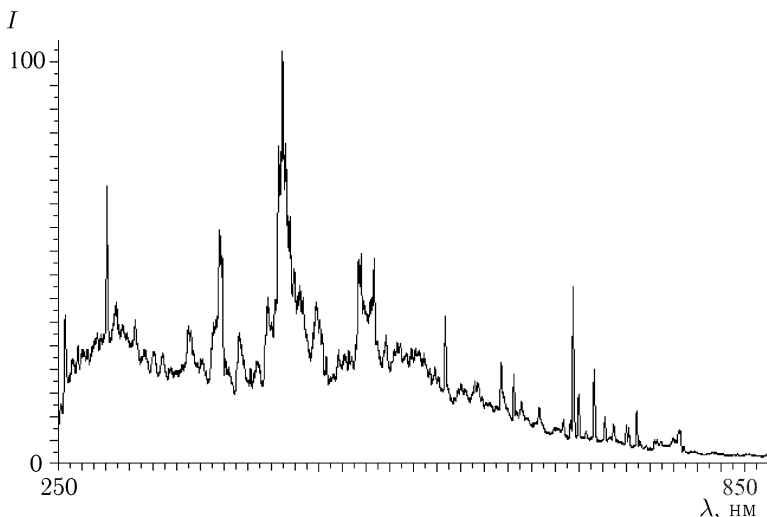


Рис. 4.6. Спектр оптического излучения ВЧ-разряда в  $C_3F_8$  при давлении 0,2 Па

Работ по измерению интенсивности оптического излучения разрядов низкого давления сравнительно мало. В [4.34] измерена интенсивность излучения тлеющего разряда в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Мощность излучения в диапазоне  $140 \div 155$  нм составила малую долю  $\delta$  от полной электрической мощности, вкладываемой в разряд при давлениях в диапазоне  $1 \div 6000$  Па, равную  $\delta \approx 1,5\%$  в  $CO_2$ ,  $\delta \approx 0,6\%$  в воздухе и  $\delta \approx 0,5\%$  в азоте. Согласно измерениям [4.35, 4.36] полная плотность мощности, излучаемой водородной плазмой ВЧ-разряда низкого давления в диапазоне длин волн  $112 \div 200$  нм, составляет  $0,225$  мВт/см<sup>2</sup> при вкладываемой в разряд мощности 350 Вт. Эффективность преобразования мощности в вакуумный ультрафиолет, включающий и резонансную линию серии Лаймана  $L_\alpha$  ( $\lambda = 121,6$  нм; переход  $2p \rightarrow 1s$ ), составляет 0,05%. Интенсивность излучения плазмы в области вакуумного ультрафиолета ( $\lambda \approx 110 \div 180$  нм) может достигать  $10^{13} \div 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup> · с [4.37], что дает плотность мощности  $\leq 0,2$  мВт/см<sup>2</sup>.

В [4.38] зарегистрированы спектры излучения ВЧ-разрядов в  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , He и Ar при одинаковой вкладываемой мощности (250 Вт) и давлении 2 Торр. В области длин волн  $100 \div 200$  нм излучение водородной и азотной плазмы образовано наложением и перекрытием спектральных полос, причем интенсивность излучения водородной плазмы (полосы Лаймана и Вернера) примерно в 6 раз выше, чем

азотной. Кислородный разряд в этой области излучает в нескольких атомарных линиях, полная интенсивность излучения в  $10 \div 30$  раз ниже, чем азотного разряда. В гелиевом и аргоновом разрядах, содержащих примеси воды, излучают не только собственные линии, но и линии атомарного кислорода (130,5 нм) и водорода (резонансная линия  $L_{\alpha} - 121,6$  нм). При этом, однако, в излучении аргоновой плазмы отсутствует резонансная линия аргона ( $\lambda = 104,8$  нм; переход  ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ ).

Интенсивность УФ-излучения кислородного ВЧ-разряда (0,5 и 55 МГц) в длинной (примерно 50 см) трубке диаметром 5 см при давлении  $1 \div 10$  Па и вкладываемой мощности  $30 \div 150$  Вт была измерена в диапазоне  $\lambda = 210 \div 300$  нм, в котором наблюдается максимум интенсивности. Измеренная плотность мощности излучения составляет  $I \leq 4$  мВт/см<sup>2</sup> [4.39] (в книге [4.40] ошибочно указано в 10 раз большее значение). Приняв для оценки, что разряд излучает однородно, получаем полную мощность излучения:  $P_e = IS \approx 2,5$  Вт (где  $S \approx 630$  см<sup>2</sup> — площадь поверхности разрядной трубки). Таким образом, в УФ-излучение преобразуется примерно 5% мощности, вкладываемой в разряд. Плотность полного светового потока в УФ и видимом диапазонах достигает 20 мВт/см<sup>2</sup>, т. е. в излучение преобразуется до 25% мощности, вкладываемой в разряд. Приведенные значения представляются завышенными, поскольку, по сообщению авторов, болометр во время измерений помещали внутрь газоразрядной трубки (вне области свечения). При этом на его поверхность могли попадать нагретые и возбужденные нейтральные, а также заряженные частицы. Деталей эксперимента (тип болометра, способ выделения УФ-компоненты и т. д.), позволяющих оценить достоверность количественных данных, авторы не приводят.

Для реактора с плоскими ВЧ-электродами (диаметр электродов — 60 см, расстояние между ними — 5 см) с помощью калиброванного фотоприемника проведены измерения мощности, излучаемой разрядом в диапазоне спектра  $\lambda = 0,3 \div 0,9$  мкм. Установлено, что при вкладываемой в разряд мощности 1 кВт плотность потока излучения из плазмы аргона при давлении  $1 \div 10$  Па не превышает  $I \approx 2 \cdot 10^{-6}$  Вт/см<sup>2</sup> и не может играть заметной роли в нагревании монокристалла кремния [4.41]. Полная мощность оптического излучения разряда,  $P_e = IS$ , составляет примерно 10 мВт, т. е. коэффициент преобразования вкладываемой мощности в излучение приблизительно равен 0,001%.

В [4.42] измерения для цилиндрического кварцевого реактора диаметром 19 см и длиной 45 см также проводились с помощью калиброванных фотоприемников. Емкостный ВЧ-разряд при давлении 50 Па возбуждали с помощью внешних полусферических электродов, вкладываемая в разряд мощность составляла  $80 \div 350$  Вт. Фотоприемник помещали за полированным кварцевым окном реактора на расстоянии 2 см от поверхности окна. Плотность мощности излучения в диапазоне  $\lambda = 0,3 \div 4$  мкм оказалась равной  $0,4 \div 2$  мВт/см<sup>2</sup> для азотной плазмы

и  $0,04 \div 0,2$  мВт/см<sup>2</sup> для кислородной плазмы. Мощность оптического излучения в диапазоне  $\lambda = 0,3 \div 1$  мкм по порядку величины составила 0,01 % мощности, вкладываемой в разряд в кислороде, и 1 % мощности, вкладываемой в разряд в азоте. Установлено, что наиболее интенсивное излучение кислородного разряда лежит в инфракрасном диапазоне спектра ( $\lambda = 1 \div 4$  мкм).

В азотном ВЧ-разряде наиболее интенсивное излучение наблюдается в области первой ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ; потенциал возбуждения — 7,4 эВ) и второй ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ; потенциал возбуждения — 11 эВ) положительных систем полос молекулярного азота. Излучение 1<sup>+</sup>-системы расположено в диапазоне  $0,5 \div 2,5$  мкм с максимумом вблизи 1,05 мкм, излучение 2<sup>+</sup>-системы — в диапазоне 260 ÷ 540 нм с максимумом при 337 нм (переход  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ). В кислородном разряде наибольшей интенсивностью обладают атмосферные системы полос  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  (потенциал возбуждения — 1,6 эВ) и  $a^1\Delta - X^3\Sigma_g^-$  (потенциал возбуждения — 0,98 эВ) молекулы O<sub>2</sub>. Это запрещенные переходы с синглетных уровней на триплетный. Синглетные уровни молекулы O<sub>2</sub> имеют большие времена жизни (4000 с и 10 с соответственно). Их заселенность в разрядах весьма высока (0,1 ÷ 10%) [4.43]. Наиболее интенсивные полосы излучения (переходы  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ) расположены вблизи  $\lambda = 760$  нм и  $\lambda = 1,27$  мкм.

Яркость излучения емкостного ВЧ-разряда в видимой области неравномерно распределена между электродами. На рис. 4.7 показано распределение интегрального свечения разряда в азоте, зарегистрированное коллимированным кремниевым фотоприемником в разных точках вдоль оси  $z$ , направленной от потенциального электрода ( $z = 0$ ) к заземленному ( $z = 70$  мм). Луч зрения фотоприемника параллелен плоскости электродов; пространственное разрешение составляет примерно 1 мм. При сравнительно высоких давлениях (30 и 60 Па) вблизи потенциального электрода наблюдается яркий приэлектродный слой толщиной около 1 см. При понижении давления до  $p < 10 \div 20$  Па светящийся слой исчезает и распределение интенсивности свечения становится более равномерным.

Интенсивность излучения приэлектродного слоя монотонно растет в диапазоне давлений 2 ÷ 40 Па (рис. 4.8). Полная мощность инте-

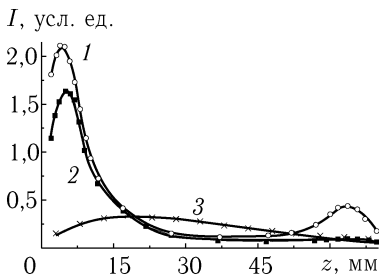


Рис. 4.7. Интенсивность интегрального излучения азотного разряда параллельно плоскости ВЧ-электродов. Точка  $z = 0$  находится на поверхности потенциального электрода, точка  $z = 70$  мм — на поверхности заземленного. Диаметр электродов — 15 см. Мощность, вкладываемая в разряд,  $P_0 = 50$  Вт. Давление азота в реакторе [Па]: 60 (1), 30 (2) и 4 (3)

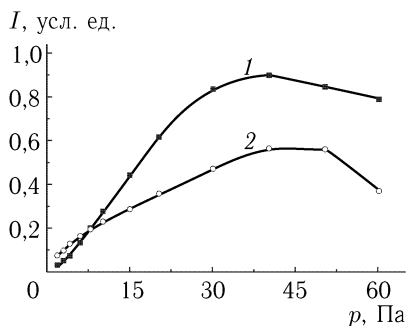


Рис. 4.8. Зависимость от давления газа интенсивности излучения: 1 — молекулы азота ( $\lambda = 337,1$  нм) и 2 — молекулярного иона  $N_2^+$  ( $\lambda = 391,4$  нм) в приэлектродном слое ВЧ-разряда. Мощность, вкладываемая в разряд,  $P_0 = 185$  Вт. Межэлектродное расстояние — 7 см

грального излучения разряда в диапазоне длин волн  $\lambda = 300 \div 1000$  нм при  $p = 60$  Па по порядку величины составляет 1 мВт, или 0,002% мощности, вкладываемой в разряд. Потенциал самосмещения (т. е. квазистационарная разность потенциалов между неравными по площади электродами, внешняя электрическая цепь которых содержит разделительный конденсатор) при вкладываемой мощности 50 Вт составляет  $\sim 400$  В при давлении 4 Па и падает до  $\sim 80$  В при  $p = 60$  Па; при мощности 185 Вт он составляет 750 В при давлении 4 Па и падает до  $\sim 500$  В при  $p = 60$  Па. Отрицательным всегда является потенциальный электрод, площадь которого меньше суммарной площади заземленного электрода и металлических стенок реактора.

Таким образом, экспериментальные результаты последних двадцати лет позволяют считать, что в энергетическом балансе разряда низкого давления роль оптического излучения в диапазоне длин волн  $\lambda = 100 \div 1000$  нм пренебрежимо мала. Плотность мощности оптического излучения недостаточна для того, чтобы заметным образом влиять на теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью. Вместе с тем результаты некоторых ранних работ указывают на возможность подобного влияния.

Роль излучения в энергетическом балансе положительного столба тлеющего разряда рассматривалась в обзоре [4.44] экспериментальных работ, выполненных с 1930 по 1965 г. Из обзора следует, что в широком диапазоне давлений (от 0,1 до 1000 Па) оптическое (в частности, резонансное) излучение уносит значительную долю мощности, вкладываемой в разряд в инертных газах, а также парах Na, Cs, Hg. Например, для тлеющего разряда в парах ртути при давлении 1 Торр в двух резонансных линиях Hg ( $\lambda_1 = 185$  нм и  $\lambda_2 = 254$  нм) излучается 30–70% полной мощности разряда (в зависимости от разрядного тока). В некоторых случаях, по мнению автора [4.45], выход резонансного излучения может достигать 80–90% мощности, вкладываемой в тлеющий разряд низкого давления. Дело в том, что излучающий атом имеет невысокий потенциал возбуждения резонансного уровня (2,1 эВ для Na; 1,4 эВ для Cs и т. д.), а разбавление инертным газом приводит к столкновительному уширению и, вследствие этого, к резкому

снижению самопоглощения резонансных линий. Приведенные результаты представляют большой интерес при изучении теплообмена плазмы с поверхностью, но существенно расходятся с данными последних двадцати лет, в течение которых не было получено экспериментальных подтверждений столь высокой интенсивности резонансного излучения разрядов в реакторах микротехнологии. Если и здесь существуют условия, при которых излучение плазмы в резонансных линиях характеризуется интенсивностью, сравнимой с плотностью тепловой мощности, переносимой на стенку ионами, то влияние излучения на тепловой баланс калориметра должно оказаться существенным. Этот вопрос остается пока открытым.

#### 4.5. Характерные признаки разных механизмов теплообмена

Скорость теплообмена плазмы с поверхностью определяется сочетанием ряда факторов:

а) плотностью энергии в разных подсистемах разряда (поступательных, вращательных, колебательных степенях свободы частиц, метастабильных электронных состояниях, химически активных радикалах, заряженных частицах, излучении и т. д.);

б) скоростью переноса энергии из разряда к поверхности (диффузионные процессы);

в) скоростью элементарных процессов на поверхности (кинетические процессы);

г) распределением выделившейся энергии между твердым телом и частицей.

В большинстве процессов (столкновение быстрой частицы с поверхностью, рекомбинация заряженных частиц и радикалов, дезактивация возбужденных состояний и т. д.) энергия передается твердому телу; в отдельных случаях (диссоциация молекул на каталитически активной поверхности, некоторые химические реакции) энергия приобретает частицами у твердого тела, которое при этом охлаждается.

Понятие «механизм теплообмена» означает последовательность стадий, в результате которых энергия данной подсистемы разряда превращается во внутреннюю энергию твердого тела. Для теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью характерно одновременное (параллельное) и относительно независимое действие разных механизмов, т. е. тепловые потоки являются в первом приближении аддитивными. В некоторых случаях происходит взаимодействие различных подсистем (например, вращательных и поступательных степеней свободы частиц вследствие быстрой  $(R-T)$ -релаксации).

Для разделения интегрального теплового потока на составляющие необходимо создать условия, в которых могут проявиться индивидуальные признаки разных механизмов теплообмена, и экспериментально



зарегистрировать эти признаки. Такими признаками, характерными для каждого из механизмов теплообмена являются следующие.

1. Зависимость мощности, передаваемой на поверхность, от температуры поверхности. Этот признак проявляется только в нестационарном температурном режиме калориметра.

Признак основан на том, что движущие силы переноса (разность  $\Delta T = T_g - T_s$ , где  $T_g$  и  $T_s$  — температуры газа в объеме разряда и поверхности соответственно, а также разность  $\Delta n$  концентраций возбужденных или химически активных частиц в разряде и вблизи поверхности) изменяются с температурой поверхности:  $\Delta T$  уменьшается при нагревании калориметра,  $\Delta n$  растет с температурой (последнее связано с увеличением скоростей элементарных процессов на поверхности). Например, с увеличением  $T_s$  уменьшается мощность теплового источника, обусловленного теплопроводностью газа и релаксацией энергии поступательных степеней свободы частиц при столкновении с поверхностью, но растет мощность источника, связанного с релаксацией возбужденных электронных состояний частиц.

2. Характер ограничений теплообмена (лимитирующая стадия). Скорость теплопереноса различными одновременно действующими механизмами обычно лимитируется разными стадиями. Например, при инертной поверхности калориметра в кислородной плазме емкостного ВЧ-разряда при давлении  $0,1 \div 1$  Торр действуют три основных механизма теплообмена: теплопроводность нейтрального газа (ограничена диффузионной стадией, т. е. скоростью процессов переноса), рекомбинация атомов и дезактивация метастабильных состояний (ограничена кинетической стадией, т. е. скоростью процессов на поверхности), бомбардировка поверхности заряженными частицами (ограничена генерационной стадией, т. е. очень низкой степенью ионизации газа, составляющей  $\leq 10^{-6}$ ).

При неоднородной геометрии признаком диффузионных ограничений является зависимость скорости нагревания от размера и формы калориметра. Толщина теплового пограничного слоя сравнима с характерным размером калориметра, поэтому градиент температуры в слое и тепловой поток на поверхность выше в случае калориметра меньшего размера. Уменьшение размеров калориметра при не слишком малых давлениях газа сопровождается уменьшением толщины теплового пограничного слоя; при этом снижается роль транспортных ограничений. В пределе нулевого размера скорость теплообмена определяется только процессами на поверхности (кинетические ограничения).

Ограничения, обусловленные конечной плотностью энергии в подсистеме, носят генерационный характер. Например, если степень диссоциации газа в разряде низка, то получить интенсивный тепловой поток за счет рекомбинации атомов нельзя даже на каталитически активной поверхности.

3. Влияние свойств поверхности на тепловой поток в случае, когда лимитирующей является кинетическая стадия. Этот признак выяв-

ляется при сравнении кинетики нагревания активного и инертного калориметров в разряде. Так, калориметр с каталитически активной поверхностью (пленка платины, никеля и т. д.) нагревается в разряде с большей скоростью, чем калориметр с каталитически инертной поверхностью (аморфный  $\text{SiO}_2$ ), поскольку на активной поверхности происходит дополнительное тепловыделение за счет рекомбинации атомов и дезактивации метастабильных возбужденных состояний частиц. При действии кинетических ограничений для данной подсистемы разряда градиент плотности энергии вблизи поверхности отсутствует (например, если коэффициент аккомодации для энергии возбужденных состояний  $\gamma \ll 1$ , то концентрация возбужденных частиц в невозмущенном разряде и вблизи поверхности одинакова). В этом случае калориметр не является эффективным стоком и слабо возмущает исследуемую подсистему разряда. Если лимитирующей стадией является генерационная или диффузионная, то изменение свойств поверхности не влияет на тепловой поток.

В эксперименте регистрируется нестационарная температура  $T(t)$  калориметра и строится температурная зависимость плотности передаваемого ему интегрального теплового потока. Относительные вклады разных механизмов изменяются при нагревании поверхности, что проявляется в уменьшении или увеличении скорости нагревания, появлении точек перегиба, т. е. изменении производных  $dT/dt$  и  $d^2T/dt^2$ . Меняя параметры разряда, плазмообразующие газы, размеры калориметра и материал его поверхности (в виде тонких пленок), можно изучить свойства каждого из основных механизмов теплообмена и измерить переносимую ими мощность. При изменении температуры возможна смена лимитирующей стадии, например переход от кинетических ограничений скорости нагревания к диффузионным: если скорость каталитических или химических процессов на поверхности растет с температурой, то скорость теплообмена также растет, но лишь до предела, определяемого скоростью переноса энергии и частиц из невозмущенного разряда к поверхности.

В стационарных методах тепловой диагностики оказывается утраченной вся информация, связанная с динамикой нагрева, а измеряемые характеристики теплообмена (установившаяся температура или тепловой поток на поверхность) не содержат признаков, по которым можно восстановить структуру интегрального теплового потока из неравновесного разряда.

#### 4.6. Механизмы температурного сканирования

Температура поверхности является одним из управляющих параметров теплообмена плазмы с твердым телом. Для экспериментального изучения механизмов теплообмена необходимо, чтобы температура калориметра была не фиксированным параметром эксперимента, а независимой переменной, изменение которой приводит к изменению другой

(зависимой) переменной, характеризующей интенсивность теплообмена плазмы с поверхностью.

В разряде происходит нагревание термически изолированного твердого тела. Это нагревание можно рассматривать как сканирование по температуре, в ходе которого изменяются мощности  $P_i$  тепловых источников (нагревающих поверхность) и стоков  $P_j$  (охлаждающих ее). Таким образом, скорость  $dT/dt$  изменения температуры твердого тела (калориметра) в плазме определяется его мгновенной температурой  $T(t)$ . По сравнению со сканирующей калориметрией, применяемой для физико-химического анализа материалов [4.46], сканирующая калориметрия в разряде имеет особенность: изменение температуры во времени  $T(t)$  (т. е. сканирование по температуре) не задается извне; оно осуществляется под действием тепловых потоков из плазмы и всегда является нелинейным:

$$T(t) = T_0 + \int_0^t \left[ \sum_i P_i(T) - \sum_j P_j(T) \right] dt/cm. \quad (4.6)$$

Однако температурная зависимость мощности  $P(T)$ , нагревающей калориметр в разряде, является для инертного калориметра линейной в широком диапазоне температур. Диапазон сканирования  $\Delta T = T_{\max} - T_0$  ограничен сверху температурой, при которой скорость теплоотвода равна скорости суммарного тепловыделения всех источников на поверхности.

Основным требованием к механизму нагрева, посредством которого осуществляется температурное сканирование, является независимость передаваемой мощности от материала поверхности. При этом инертный и активный калориметры нагреваются под действием одной и той же мощности, а дополнительное тепловыделение на активной поверхности определить весьма просто.

При различных давлениях газа имеют место разные механизмы нагрева, при которых мощность, передаваемая на поверхность, не зависит от свойств поверхности и может быть одинаковой для активного и инертного калориметров. Один из этих механизмов применяется в диапазоне давлений  $10 \div 1000$  Па. Он обусловлен теплопроводностью нейтрального газа в разряде и релаксацией кинетической энергии частиц на поверхности калориметра. Второй механизм заключается в ионной бомбардировке поверхности при низких давлениях ( $\leq 10$  Па), при которых влиянием нейтральных частиц на теплообмен плазмы с поверхностью калориметра можно пренебречь. Рассмотрим особенности этих механизмов нагревания калориметров.

В случае нагрева в объемной плазме цилиндрического реактора, когда тепловой поток падает на обе поверхности кристалла, а теплоотвод отсутствует, постоянная времени нагревания кристалла  $\tau = c\rho h/2\alpha$ . Для кристалла кремния размером от  $1 \times 1$  см<sup>2</sup> до  $5 \times 5$  см<sup>2</sup>

величина  $\tau$  лежит в диапазоне от  $\sim 10$  с до  $100 \div 120$  с. Это время существенно больше времени установления параметров разряда. Таким образом, параметры плазмы неизменны в процессе теплообмена с калориметром. Температурная зависимость скорости нагревания инертного калориметра является линейной и служит базовой линией. Отклонения зависимости  $D(T)$  активного калориметра от базовой линии обусловлены действием дополнительных тепловых источников. Диапазон сканирования  $\Delta T$  составляет примерно  $300^\circ\text{C}$  и определяется температурой газа в разряде и излучательными свойствами калориметра. Подробно кинетика нагревания калориметра под действием этого механизма рассматривается в гл. 5.

**Ионная бомбардировка поверхности.** Если кристалл расположен на плоской поверхности термостатированного электрода в разряде низкого давления, то на одну из его поверхностей вследствие ионной бомбардировки падает тепловой поток из плазмы, а от второй поверхности тепловой поток отводится через газовый зазор. При этом мощность теплового потока, обусловленного ионной бомбардировкой, не изменяется с температурой поверхности (рис. 4.9) [4.47], а постоянная времени  $\tau$  нагревания и остывания кристалла, т. е. наклон зависимостей  $D(T)$ , определяется выражением  $\tau = cph/\alpha$ , где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от кристалла через газовый зазор. Из-за большой длины свободного пробега нейтральные частицы имеют при низких давлениях ту же

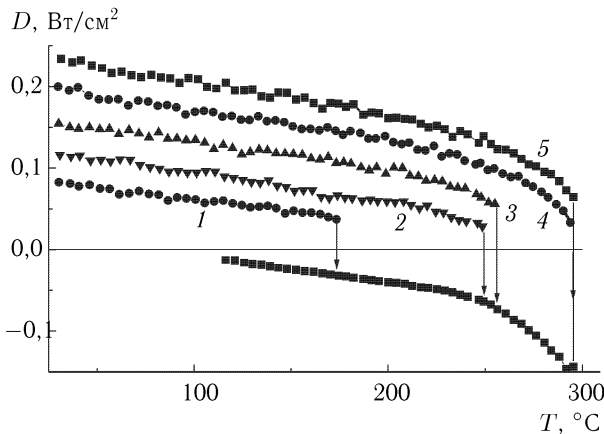


Рис. 4.9. Температурная зависимость мощности при нагревании ( $D > 0$ ) в разряде и остывании ( $D < 0$ ) в холодном аргоне кристалла Si, расположенного на термостатированном электроде, при мощности индукционного разряда  $P_0 = 350$  Вт. Давление —  $0,035$  Па. Мощность  $P_1$  [Вт], приложенная к ВЧ-электроду, и потенциал самосмещения  $U$  [В] составляют:  $P_1 = 0$ ,  $U \approx -3$  (1);  $P_1 = 20$ ,  $U \approx -60$  (2);  $P_1 = 40$ ,  $U \approx -130$  (3);  $P_1 = 60$ ,  $U \approx -180$  (4);  $P_1 = 80$ ,  $U \approx -240$  (5). Плотность ионного тока на поверхность  $j = 1,5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

температуру, что и стенки реактора, и вклад в нагревание поверхности не вносят.

Подбор материала поверхности инертного калориметра представляет некоторую проблему: чтобы в отсутствие химической реакции кинетика нагревания активного и инертного калориметров была одинаковой, необходимо найти химически инертный материал, причем массы атомов поверхности обоих калориметров должны быть примерно одинаковы. Влияние материала поверхности на скорость нагревания при ионной бомбардировке обусловлено тем, что коэффициент accommodation кинетической энергии зависит от соотношения масс сталкивающихся атомов. На рис. 4.10 показаны зависимости  $D(T)$  для двух калориметров: монокристалла кремния толщиной 0,45 мм и такого же кристалла с пленкой вольфрама на поверхности (толщина пленки — 0,2 мкм) [4.47]. Калориметры расположены на ВЧ-электроде. Условия в обоих случаях одинаковы: комбинированный ВЧ-разряд в кислороде при давлении 0,035 Па; мощность, вкладываемая в индукционный разряд,  $P_0 = 550$  Вт; мощность, приложенная к электроду,  $P_1 = 80$  Вт. Калориметру с пленкой  $W$  передается меньшая мощность. Масса атома  $W$  ( $m = 184$  а. е. м) в 6,5 раз больше массы атома Si ( $m = 28$  а. е. м.). При этом тепловые потоки из кислородной плазмы на эти поверхности отличаются лишь на  $\sim 40\%$ . Последнее позволяет предположить, что при меньших отличиях в атомных массах поверхностей (например, в 2–3 раза) различие в коэффициентах accommodation и переносимых тепловых потоках также будет существенно меньше, чем для поверхностей Si и W.

В кислородном разряде при давлении 0,035 Па измерены тепловые потоки на поверхности Si,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Мощность, передаваемая поверхности кремния, диоксида ( $\text{SiO}_2$ ) и нитрида ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) кремния при бомбардировке ионами  $\text{O}_2^+$ , практически одинакова. Причина состоит, видимо, в сравнительно небольших отличиях атомных масс азота, кислорода и кремния:  $m = 14$  для N,  $m = 16$  для O и  $m = 28$  для Si.

Различные наклоны зависимостей  $D(T)$  при нагревании и остывании калориметров (рис. 4.10) обусловлены разными тепловыми потерями

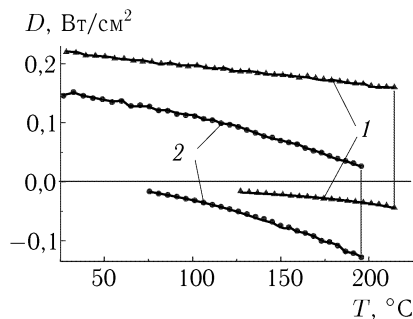


Рис. 4.10. Температурная зависимость мощности при нагревании и остывании кристалла Si (1) и такого же кристалла с пленкой вольфрама на поверхности (2). Разряд в кислороде при давлении  $p = 0,035$  Па. Мощность, вкладываемая в индукционный разряд,  $P_0 = 550$  Вт, в емкостный разряд —  $P_1 = 80$  Вт. Плотность ионного тока на поверхность —  $0,9$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

ми: мощность радиационного теплоотвода от калориметра с вольфрамовой пленкой существенно больше, поскольку коэффициент излучения вольфрама в средней ИК-области спектра выше, чем кремния.

На рис. 4.11 показаны зависимости температуры кристалла Si от времени после зажигания ВЧ-разряда в аргоне при давлении

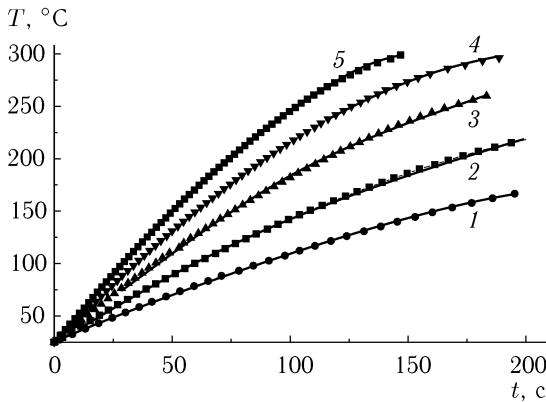


Рис. 4.11. Зависимость температуры кристалла Si от времени после зажигания ВЧ-разряда в аргоне. Условия и обозначения, как на рис. 4.9

0,035 Па [4.48]. Мощность, вкладываемая в индукционный разряд, в котором происходит генерация плазмы, постоянна и равна 350 Вт. Плазма через конус потерь в магнитной конфигурации типа пробкотрона инжектируется в реактор, где с помощью ВЧ-поля происходит ускорение ионов в приэлектродном слое. Кристалл расположен на ВЧ-электроде; вторым электродом емкостного разряда служит металлический корпус реактора. В случае, когда площади ВЧ-электродов различаются, а в электрической цепи имеется разделительный конденсатор, между электродами возникает постоянная разность потенциалов, причем основное падение потенциала происходит в слое вблизи электрода меньшей площади:  $V_1/V_2 = (S_2/S_1)^4$  [4.49] (экспериментальное значение показателя степени обычно меньше и составляет  $1,5 \div 2$ ). Если ВЧ-мощность к электроду не приложена, то он находится под плавающим потенциалом. При приложении к ВЧ-электроду мощности возникает разность потенциалов между электродом и плазмой, ускоряющая ионы в приэлектродном слое. Увеличение мощности, приложенной к ВЧ-электроду, приводит к увеличению энергии ионов; в результате растет мощность, передаваемая на поверхность. На рис. 4.12 показана температурная зависимость скорости  $dT/dt$  нагревания монокристалла Si в плазме аргона. На рис. 4.13 приведены зависимости  $dT/dt$  непосредственно после зажигания разряда от ВЧ-мощности  $P_1$ , приложенной к подложкодержателю. Ненулевая скорость нагревания при  $P_1 = 0$  обусловлена

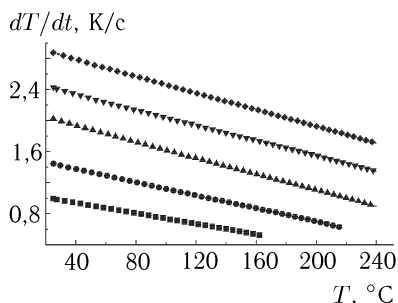


Рис. 4.12. Температурная зависимость скорости нагревания монокристалла Si в плазме аргона. Давление — 0,035 Па. Снизу вверх:  $P_1 = 0, 20, 40, 60, 80$  Вт

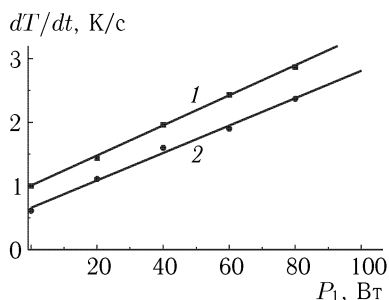


Рис. 4.13. Зависимость скорости нагревания калориметра в момент зажигания разряда в аргоне от ВЧ-мощности, приложенной к держателю. Давление [Па]: 0,035 (1) и 0,07 (2)

ускорением ионов в слое, на котором происходит падение плавающего потенциала, а также тепловыделением вследствие рекомбинации заряженных частиц на поверхности. Величина  $dT/dt$  уменьшается при увеличении давления. Вероятно, это связано с уменьшением кинетической энергии иона из-за его столкновений с нейтральными частицами при движении в слое. При увеличении давления до 0,07 Па мощность, передаваемая на поверхность, снижается примерно на 25%.

Влияние коэффициента accommodation проявляется при воздействии ионного пучка на поверхность из материалов с разными атомными массами. На рис. 4.14 показана эволюция температуры кристалла кремния, на поверхность которого нанесена тонкая пленка вольфрама (толщиной 0,2 мкм), после зажигания и выключения разряда в кислороде при давлении 0,07 Па [4.47]. Потенциал самосмещения, в котором ускоряются ионы, составляет примерно 85 В. Пленка распыляется ионной бомбардировкой за 25 с. После распыления вольфрамовой пленки ионы кислорода взаимодействуют с поверхностью кремния; при этом передаваемая мощность и скорость нагревания увеличиваются. Максимальная доля энергии, передаваемой при столкновении иона  $O_2^+$  с поверхностью Si,

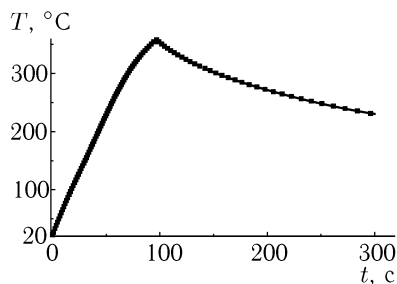


Рис. 4.14. Зависимость температуры кристалла Si с нанесенной на его поверхность вольфрамовой пленкой от времени после зажигания и выключения разряда в кислороде при давлении  $p = 0,07$  Па. Мощность индукционного разряда  $P_0 = 400$  Вт. Потенциал самосмещения на ВЧ-электроре  $U = -85$  В. Плотность ионного тока на поверхность  $j \approx 3,5$  мА/см<sup>2</sup>

примерно в 2 раза выше, чем при столкновении с поверхностью W:  $(\Delta E)_o/E_i = 4\mu/(\mu + 1)^2 \approx 0,5$  для  $O_2^+/W$  и  $4\mu/(\mu + 1)^2 \approx 1$  для  $O_2^+/Si$ .

Для того чтобы выявить детали процесса, было проведено дифференцирование зависимости  $T(t)$ . Временная эволюция производной  $dT/dt$  показана на рис. 4.15. Сначала скорость нагревания уменьшается

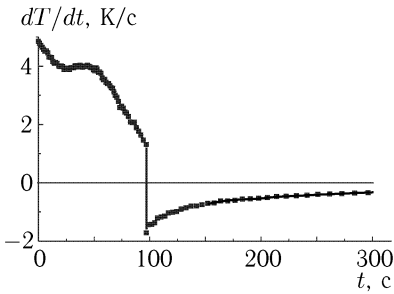


Рис. 4.15. Зависимость скорости нагревания и остывания кристалла Si с нанесенной на его поверхность вольфрамовой пленкой от времени после зажигания и выключения разряда. При  $t \approx 25$  с происходит полное удаление пленки W с поверхности в результате ионного распыления

вследствие теплоотвода (скорость которого увеличивается с температурой образца), но в ходе распыления пленки W начинается увеличение  $dT/dt$ . Если бы удаление происходило однородно по площади образца, момент полного удаления пленки наблюдался бы в виде резкого увеличения скорости нагревания. Однако пленка распыляется неоднородно по площади и, кроме того, возможно некоторое перемешивание атомов W и Si на поверхности, поэтому переход от меньшей скорости нагревания, соответствующей взаимодействию ионов  $O_2^+$  с поверхностью W, к большей, соответствующей взаимодействию с поверхностью Si, оказывается растянутым примерно на 20 с.

Основное требование к механизму температурного сканирования состоит в том, чтобы кинетика нагревания инертного и активного калориметров была одинакова, если на поверхности не идут каталитические и/или химические процессы. В этом случае все дополнительные тепловые источники являются следствием каталитических и химических процессов на поверхности активного калориметра.



## Глава 5

# КИНЕТИКА ТЕПЛООБМЕНА НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Теплообмен при взаимодействии неравновесной плазмы с твердым телом происходит посредством нескольких механизмов, эффективность которых по-разному зависит от свойств и температуры поверхности. В случае химически и каталитически инертной поверхности, находящейся под плавающим потенциалом в слабоионизованной плазме при давлениях  $0,1 \div 10$  Торр, основную роль в нагревании поверхности может играть релаксация энергии поступательных степеней свободы тяжелых частиц. Кинетика нагревания такой поверхности после зажигания разряда позволяет определить температуру газа.

При использовании стационарных методов уравнение баланса содержит по крайней мере два одинаковых по величине слагаемых: тепловой поток из разряда, обусловленный теплопроводностью нейтрального газа, и радиационный теплоотвод от термозонда. Как было показано в гл. 2, в этом случае для нахождения температуры газа необходимо делать не проверяемые экспериментально допущения о параметрах (например, о коэффициенте теплоотдачи и излучательной способности термозонда). Погрешность определения разности между стационарной температурой термозонда и стационарной температурой газа может достигать сотен процентов из-за неопределенности параметров, входящих в уравнение.

Особенность нестационарной термометрии газа состоит в том, что эксперимент дает достаточно информации для идентификации механизма теплообмена и для подтверждения того, что дополнительные неучтенные тепловые источники (каталитическое тепловыделение, экзотермическая химическая реакция) на поверхности отсутствуют. Рассмотрим преимущества и ограничения метода измерения температуры газа, основанного на анализе нестационарной кинетики нагревания калориметра в разряде.

### 5.1. Измерение температуры газа в разряде

**Кинетика нагревания инертного калориметра.** На рисунках 3.36–3.38 были приведены зависимости  $T(t)$  температуры кремнивого

калориметра от времени после зажигания разряда в азоте, кислороде и гелии. При  $T \leq 250^\circ\text{C}$  каждая из этих кривых описывается выражением

$$T(t) = T_{\max} - (T_{\max} - T_0) \exp(-t/\tau), \quad (5.1)$$

где  $T_{\max}$  — установившаяся температура;  $T_0$  — начальная температура;  $\tau$  — постоянная времени нагревания. При  $T \geq 250^\circ\text{C}$  увеличение температуры происходит медленнее из-за радиационного теплоотвода от калориметра. Продифференцировав зависимости  $T(t)$ , получим температурные зависимости скорости нагревания кристалла (рисунки 5.1–5.3), а на рис. 5.4 — для  $\text{CF}_4$ . Кинетика нагревания калориметра соответствует дифференциальному уравнению первого порядка относительно температуры поверхности  $T$ :

$$dT/dt = (T_{\max} - T)/\tau. \quad (5.2)$$

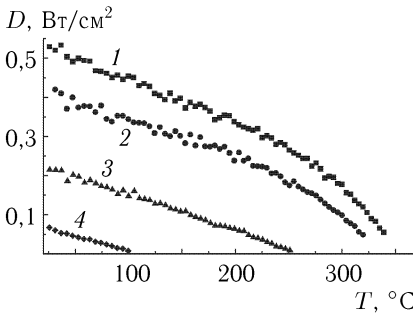


Рис. 5.1. Температурная зависимость мощности, передаваемой на поверхность калориметра в азотной плазме. Давление — 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1), 230 (2), 140 (3), 60 (4)

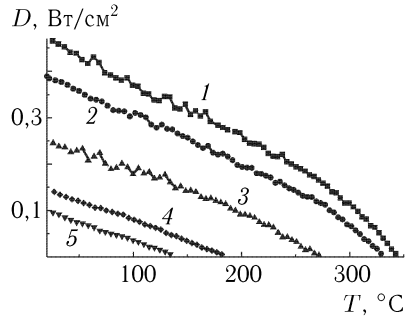


Рис. 5.2. Температурная зависимость мощности, передаваемой на поверхность калориметра в кислородной плазме. Давление — 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 340 (1), 250 (2), 160 (3), 85 (4), 55 (5)

От выражения (5.2) можно перейти к температурной зависимости плотности мощности  $D$  [Вт/см<sup>2</sup>], нагревающей кристалл:

$$D = cph(dT/dt) = cph(T_{\max} - T)/\tau. \quad (5.3)$$

Сравним (5.3) с выражением, которое называют законом Ньютона [5.1] или законом Фурье [5.2]. Оно описывает конвективный теплообмен газа с твердым телом (предельным случаем конвективного теплообмена является случай, когда потоки отсутствуют, тело находится в неподвижном газе и теплообмен осуществляется самым неэффективным механизмом — молекулярной теплопроводностью газа):

$$D = \alpha(T_g - T). \quad (5.4)$$

Выражения (5.3) и (5.4) совпадают, если принять  $T_{\max} = T_g$  и  $\alpha = cph/\tau$ . В (5.4) величина  $T_g$  относится не к слою газа, непосредственно прилегающему к поверхности, а к практически невозмущенному газу за пределами теплового пограничного слоя. Именно поэтому определяемая таким образом величина  $T_g$  от времени не зависит, тогда как температура газа у поверхности калориметра увеличивается во времени.

Определение температуры газа сводится к экстраполяции линейной зависимости  $D(T)$  или  $dT/dt = f(T)$  до пересечения с осью температур. Значение  $T$ , при котором выполняется условие  $dT/dt = 0$ , и равно температуре газа  $T_g$ . Дело в том, что при низкой степени ионизации газа ( $\alpha \leq 10^{-5} \div 10^{-6}$ ) в диапазоне давлений  $0,1 \div 10$  Торр и при не слишком высоких температурах поверхности ( $T \lesssim 700$  К) практически весь тепловой поток на поверхность калориметра обусловлен действием одного механизма теплообмена. Этот механизм включает стадию переноса энергии из разряда к поверхности за счет молекулярной теплопроводности нейтральных частиц и ста-

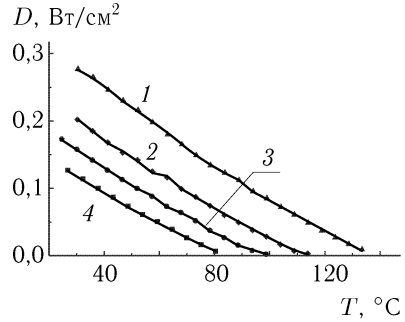


Рис. 5.3. Температурная зависимость мощности, передаваемой на поверхность калориметра ( $2,7 \times 2,7$  см<sup>2</sup>;  $h = 0,47$  мм) в плазме гелия. Давление — 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 290 (1), 130 (2), 100 (3), 70 (4)

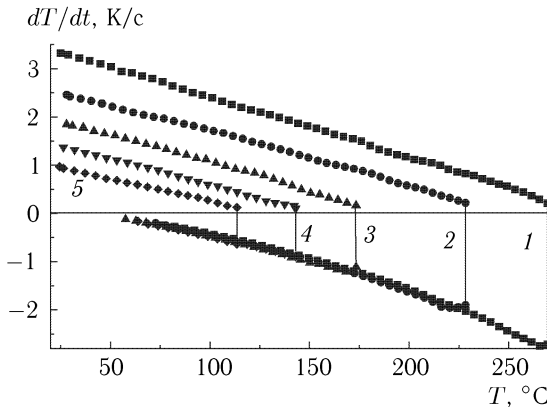


Рис. 5.4. Температурная зависимость скорости нагревания ( $dT/dt > 0$ ) после зажигания разряда в тетрафторметане  $CF_4$  и остывания ( $dT/dt < 0$ ) после его выключения монокристалла кремния ( $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>;  $h = 0,48$  мм), покрытого пленкой  $SiO_2$  (толщиной 0,3 мкм). Давление — 40 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 290 (1), 230 (2), 180 (3), 130 (4), 90 (5)

дию релаксации поступательной энергии частиц при столкновении с поверхностью.

**Особенности теплового источника.** Существуют следующие характерные признаки указанного механизма теплообмена.

1. Мощность, передаваемая на поверхность, уменьшается с ростом температуры последней. Обычно считается [5.3], что зависимость  $D(T)$  должна быть нелинейной, если начальная разность  $\Delta T$  температур газа и поверхности превышает несколько градусов. При атмосферном давлении это подтверждается экспериментом: отклонения от закона Ньютона обнаруживаются уже при разности температур  $\Delta T \geq 1,5$  К [5.4]. Однако при низких давлениях газа данное утверждение неверно: линейность зависимости  $D(T)$  сохраняется даже при начальной разности температур в несколько сотен градусов [5.5]. Эксперименты в разредах показывают, что существуют поверхности (их можно считать инертными), для которых наблюдается линейная температурная зависимость  $D = A - BT$ . С помощью эмпирической аппроксимации, полученной на основе графиков  $D(T)$ , нетрудно найти оба параметра ( $A$  и  $B$ ). Если скорость теплообмена определяется только переносом и релаксацией кинетической энергии частиц, зависимость  $D(T)$  можно записать в виде  $D = 2\alpha(T_g - T)$ , где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $T_g$  — температура газа за пределами теплового пограничного слоя. Таким образом,  $B = 2\alpha$  и  $A/B = T_g$ . Отклонение зависимости  $D(T)$  от линейности указывает на действие дополнительных тепловых источников (например, тепловыделения плазмохимической реакции на поверхности [5.6]).

2. Скорость теплообмена ограничена скоростью переноса энергии через тепловой пограничный слой, толщина которого близка к характерному размеру калориметра. Проверка этого признака заключается в определении константы скорости нагревания  $k[\text{с}^{-1}] = 1/\tau = = 2\alpha/c\rho h$  при изменении размера калориметра. Если величина  $k$  растет при уменьшении размера, можно сделать вывод о том, что лимитирующей является именно диффузионная стадия теплообмена. Действительно, с уменьшением размера калориметра уменьшается и толщина пограничного слоя вблизи поверхности; при этом растут градиент температуры в слое и плотность теплового потока на поверхность. Отсюда получаем уменьшение характерного времени нагрева  $\tau = k^{-1}$  при уменьшении размера кристалла.

3. Свойства поверхности не влияют на скорость теплообмена, поскольку релаксация кинетической энергии частиц при их столкновении с поверхностью происходит за время одного столкновения и не является лимитирующей стадией. Проверка этого признака заключается в сравнении кинетики нагревания калориметров одинаковой формы и массы, но с разными свойствами поверхности (например, с нанесенными тонкими пленками, коэффициенты аккомодации кинетической энергии которых различны; для этого в состав поверхностей разных образцов должны входить атомы с существенно разными атомными

массами). Проверка затрудняется присутствием на любой поверхности калориметра трудноудаляемой пленки адсорбированной воды.

4. При изменении мощности, вкладываемой в разряд, наблюдается корреляция параметров  $\alpha$  и  $T_g$ : с увеличением  $T_g$  происходит рост  $\alpha$ , поскольку  $\alpha \sim \lambda \sim (T_g)^n$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа;  $n \approx 0,7 \div 1$  в зависимости от рода газа. Этот признак позволяет отчетливо различать действие механизма теплопроводности газа и тепловые эффекты каталитических и химических процессов на поверхности в случае, когда зависимость  $D(T)$  является убывающей и сохраняет линейный вид вследствие слабой температурной зависимости скоростей гетерогенных процессов (в противоположном случае, когда мощность  $D$  растет с температурой поверхности, влияние гетерогенных процессов очевидно). Влияние тепловыделения гетерогенных процессов на кинетику нагрева проявляется в том, что с увеличением вкладываемой мощности якобы происходят увеличение  $T_g$  и одновременное уменьшение  $\alpha$ . Поскольку подобное поведение невозможно, если действует лишь теплопроводный механизм теплообмена, сразу следует вывод о неучтенном дополнительном тепловыделении, не связанном с теплопроводностью газа.

Проведенные эксперименты по проверке каждого из четырех признаков позволяют считать, что при небольших уровнях мощности, вкладываемой в разряд, калориметр нагревается под действием единственного механизма теплообмена.

**Влияние неучтенного теплового источника.** Рассмотрим влияние теплового источника с аррениусовой температурной зависимостью мощности, передаваемой на поверхность, на коэффициент теплоотдачи. Пусть уравнение теплового баланса калориметра имеет вид

$$cph(dT/dt) = 2\alpha(T_g - T) + \gamma HZ \exp(-\Delta E/kT), \quad (5.5)$$

где  $H$  и  $\Delta E$  — теплота и энергия активации химической реакции на поверхности;  $Z$  — скорость реакции;  $\gamma$  — доля энергии, передаваемая твердому телу. Линеаризуя второе слагаемое правой части методом Франк-Каменецкого [5.7] вблизи температуры  $T_0$ , получаем

$$\gamma HZ \exp(-\Delta E/kT) \approx \gamma HZ [1 - (\Delta E/kT_0^2)(T_0 - T)] \exp(-\Delta E/kT_0).$$

Выражение (5.5) принимает вид

$$\begin{aligned} cph(dT/dt) = & [2\alpha T_g + \gamma HZ \exp(-\Delta E/kT_0) - \\ & - \gamma HZ (\Delta E/kT_0) \exp(-\Delta E/kT_0)] - \\ & - [2\alpha - \gamma HZ (\Delta E/kT_0^2) \exp(-\Delta E/kT_0)] T. \end{aligned}$$

Кажущееся значение коэффициента теплоотдачи  $\alpha^*$ , определенное по наклону температурной зависимости скорости нагревания, меньше, чем  $\alpha$ , и составляет

$$\alpha^* = \alpha - \gamma HZ (\Delta E/2kT_0^2) \exp(-\Delta E/kT_0).$$

Если с увеличением вкладываемой в разряд мощности второе слабое растет быстрее первого, происходит уменьшение наклона температурных зависимостей скорости нагревания калориметра при одновременном увеличении температуры газа в разряде, что и выглядит как уменьшение коэффициента теплоотдачи.

Именно таким образом был обнаружен дополнительный тепловой источник на поверхностях монокристалла Si и пленки SiO<sub>2</sub> в плазме CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> (при содержании кислорода от 10 до 30 об.%) и показана ограниченная применимость кремниевого калориметра для определения температуры газа во фторсодержащей плазме [5.8]. Для разряда в CF<sub>4</sub> были получены значения  $T_g = 184^\circ\text{C}$  и  $\alpha = 4,2 \times 10^{-4} \text{ Вт/см}^2 \cdot \text{К}$ , а для разряда в смеси CF<sub>4</sub> + 30%O<sub>2</sub> — значения  $T_g = 285^\circ\text{C}$  и  $\alpha = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2 \cdot \text{К}$ . Коэффициент теплоотдачи в смеси должен быть заметно (примерно на 30–50%) выше по следующим причинам: а) уменьшилась молекулярная масса газа в разряде (за счет добавления к CF<sub>4</sub> более легкого O<sub>2</sub> и за счет увеличения степени диссоциации тетрафторметана в смеси с кислородом по сравнению с чистым CF<sub>4</sub>); б) увеличилась температура газа. Однако вычисления, проведенные на основе предположения о действии одного теплового источника, дают не увеличение, а уменьшение коэффициента теплоотдачи на 10%. Следовательно, предположение о единственном тепловом источнике в данном случае несправедливо, т. е. температуру газа в смеси CF<sub>4</sub> + 30%O<sub>2</sub> и коэффициент теплоотдачи нельзя определять по кинетике нагревания кремниевого калориметра.

Кажущаяся температура газа  $T_g^*$ , найденная по кинетике нагревания калориметра при наличии дополнительного теплового источника, составляет

$$T_g^* = \frac{2\alpha T_g + \gamma HZ \exp(-\delta E/kT_0) - \gamma HZ(\delta E/kT_0) \exp(-\delta E/kT_0)}{2\alpha - \gamma HZ(\Delta E/kT_0^2) \exp(-\delta E/kT_0)}$$

Только при отсутствии дополнительного тепловыделения ( $HZ = 0$ ) получаем  $T_g^* = T_g$ .

Влияние поверхностных (химических или каталитических) процессов на нагревание калориметра является совершенно очевидным, когда в эксперименте получается значение  $\alpha^* = 0$  (при этом температурная зависимость скорости нагрева параллельна оси абсцисс и вычисленное значение температуры газа бесконечно:  $T_g \rightarrow \infty$ ) или  $\alpha^* \leq 0$  (при этом температурная зависимость скорости нагрева является растущей и вычисленное значение температуры газа в разряде меньше, чем температура стенок реактора:  $T_g < T_w$ ).

Итак, определить температуру газа в разряде по кинетике нагревания калориметра можно только тогда, когда отсутствуют дополнительные тепловые источники, связанные с химическими и каталитическими процессами на поверхности. Это условие можно сформулировать иначе: поверхность в разряде должна быть каталитически и химически инертной. В таком случае увеличение вкладываемой в разряд мощности

сопровождается увеличением как температуры газа, так и коэффициента теплоотдачи. Свойством каталитической инертности обладают поверхности стекол (например,  $\text{SiO}_2$ ) и органических полимеров. Существенно понижает каталитическую активность поверхности адсорбированный слой водяных паров. В плазме молекулярных газов (кислородсодержащих, фторсодержащих и т. д.) химическая инертность поверхности достигается после образования тонкой пленки нелетучих продуктов реакции, препятствующей дальнейшему взаимодействию реагентов. Например, пленка диоксида кремния толщиной порядка 0,1 мкм на поверхности монокристалла кремния при не слишком высоких температурах ( $T \leq 1000$  К) препятствует протеканию реакции окисления кремния в кислородной плазме. Для измерения  $T_g$  в плазме  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ , химически активной по отношению к монокристаллам Si и пленкам  $\text{SiO}_2$ , применялся калориметр из монокристалла GaAs, который обладает химической инертностью по отношению к любым радикалам во фторсодержащей плазме [5.9].

**Температура газа в разряде.** В области температур  $T \leq 200^\circ\text{C}$ , в которой влияние теплоотвода излучением несущественно, методом наименьших квадратов были получены линейные эмпирические аппроксимации температурных зависимостей скорости нагревания  $dT/dt$  и мощности  $D$ , передаваемой калориметру из ВЧ-разряда в атомарных (He, Ag, Kг) и молекулярных ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ) газах. На основе этих данных определены температуры газа, коэффициенты теплоотдачи, постоянные времени нагрева, а также отношение  $\lambda/\alpha$  коэффициента теплопроводности газа при температуре  $T_g$  и коэффициента теплоотдачи (оно пропорционально характерному размеру тела и толщине  $\delta$  теплового пограничного слоя:  $\lambda/\alpha = \delta/\text{Nu}$ , где Nu — число Нуссельта). В таблицах 5.1–5.4 приведены значения перечисленных параметров, полученные для кремниевого калориметра в плазме различных газов для разных уровней вкладываемой мощности  $P_0$ . Видно, что во всех случаях с увеличением мощности растут как температура газа, так и коэффициент теплоотдачи, уменьшается постоянная времени нагрева  $\tau \sim 1/\alpha$ , но остается примерно постоянным отношение  $\lambda/\alpha$ . Симбатное (т. е. сходное) поведение двух параметров ( $T_g$  и  $\alpha$ ) позволяет предполагать, что тепловыделение неучтенных дополнительных источников (за счет дезактивации возбужденных уровней на поверхности кристалла и экзотермической плазмохимической реакции) несущественно, поверхность калориметра является каталитически и химически инертной, что позволяет измерять температуру газа в разряде.

В § 5.2 будет проведено сравнение безразмерных коэффициентов теплоотдачи (чисел Нуссельта) при нагревании калориметров в плазме и остывании в холодном газе, подтверждающее предположение о действии только одного теплового источника.

**Энергия, передаваемая при одном столкновении.** Возможную роль релаксации возбужденных состояний частиц газа в теплообмене плазмы с поверхностью можно выявить, определив энергию, переда-

Таблица 5.1. Температура газа  $T_g$  в плазме ВЧ-разряда в азоте при давлении 40 Па, коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , постоянная времени нагрева  $\tau$  и отношение  $\lambda/\alpha$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа при  $T_g$ , при разных уровнях вкладываемой мощности  $P_0$

$P_0$ , Вт	70	100	140	180	230	290	340
$T_g$ , °С	115	160	205	270	325	430	510
$\alpha$ , $10^{-4}$ Вт/см <sup>2</sup> · К	3,9	4,2	4,3	4,6	4,8	5,1	5,8
$\tau$ , с	100	92	89	83	79	74	66
$\lambda/\alpha$ , см	0,82	0,83	0,88	0,91	0,94	1,01	0,97

Таблица 5.2. То же, что и в табл. 5.1, для ВЧ-разряда в кислороде

$P_0$ , Вт	55	85	110	140	200	250	340
$T_g$ , °С	150	194	226	249	340	400	440
$\alpha$ , $10^{-4}$ Вт/см <sup>2</sup> · К	3,4	4,2	4,4	4,6	4,9	5,1	5,5
$\tau$ , с	113	92	87	83	79	76	70
$\lambda/\alpha$ , см	1,05	0,93	0,94	0,94	1,01	1,05	1,03

Таблица 5.3. То же, что и в табл. 5.1, для ВЧ-разряда в гелии

$P_0$ , Вт	60	100	140	180	230	290
$T_g$ , °С	80	95	108	115	123	127
$\alpha$ , $10^{-4}$ Вт/см <sup>2</sup> · К	12,1	11,7	12,2	12,6	14,1	14,2
$\tau$ , с	32	33	32	31	27	27
$\lambda/\alpha$ , см	1,43	1,52	1,5	1,47	1,33	1,33

Таблица 5.4. То же, что и в табл. 5.1, для ВЧ-разряда в тетрафторметане

$P_0$ , Вт	90	130	180	250	300	340
$T_g$ , °С	134	160	194	270	290	335
$\alpha$ , $10^{-4}$ Вт/см <sup>2</sup> · К	3,4	4,1	4,3	4,5	4,8	5,3
$\tau$ , с	115	95	90	86	80	72
$\lambda/\alpha$ , см	0,71	0,64	0,66	0,75	0,73	0,72



ваемую такой частицей при одном столкновении. Если передаваемая энергия больше, чем кинетическая энергия частиц в газе, значит, роль тепловыделения при релаксации возбужденных состояний частиц при столкновении с поверхностью безусловно существенна. Измерив мощность  $D = cph(dT/dt) = 0,5n_g v \delta\varepsilon$ , передаваемую на две поверхности калориметра, находим энергию  $\delta\varepsilon$ , передаваемую каждой частицей при единичном столкновении. Значения  $\delta\varepsilon$  при разных уровнях мощности, вкладываемой в ВЧ-разряд в кислороде, приведены на рис. 5.5. Там же показано, какую долю от кинетической энергии

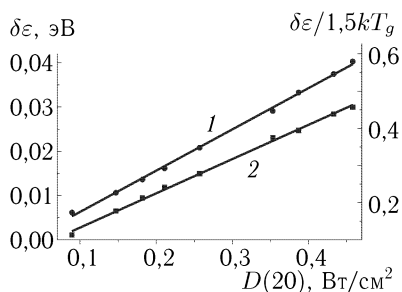


Рис. 5.5. Зависимости энергии  $\delta\varepsilon$ , передаваемой частицей при одном столкновении с поверхностью (1), и ее отношения к средней кинетической энергии частицы (2) от плотности мощности, передаваемой на поверхность непосредственно после зажигания разряда в кислороде ( $p = 40$  Па) при вкладываемой мощности от 60 до 340 Вт

частицы составляет энергия, передаваемая на поверхность при одном столкновении. При проведении оценки считалось, что температура газа у поверхности равна температуре газа  $T_g$  в объеме разряда. Таким образом, каждая из падающих на поверхность частиц передает твердому телу энергию порядка  $0,01 \div 0,03$  эВ. Полученные значения малы не только по сравнению с энергией колебательного кванта молекулы кислорода (0,19 эВ) и энергией возбужденных синглетных уровней (0,98 и 1,63 эВ), но даже и по сравнению с полной кинетической энергией налетающей частицы. Это позволяет считать, что в данном случае поверхностная релаксация возбужденных уровней не влияет на скорость теплообмена.

**Зависимость температуры газа от давления.** При изменении давления газа в реакторе в диапазоне  $10 \div 100$  Па температура  $T_g$  изменяется немонотонно, что связано с переходом ВЧ-разряда при повышении давления из  $\gamma$ -формы в  $\alpha$ -форму [5.8]. На рис. 5.6 приведены зависимости  $T_g$  от давления для разрядов в кислороде и азоте. При вкладываемой в разряд мощности 170 Вт максимум температуры газа

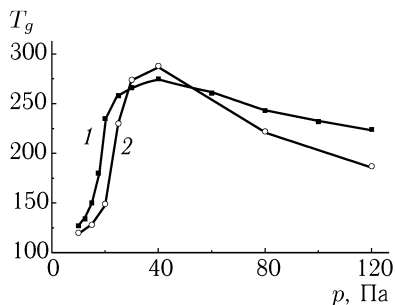


Рис. 5.6. Зависимость температуры газа на оси реактора (диаметром 19 см и длиной 40 см) в ВЧ-разряде от давления. Разряд в кислороде (1) и в азоте (2). Вкладываемая мощность — 170 Вт

наблюдается вблизи 40 Па, а при ее уменьшении сдвигается в сторону меньших давлений. Аналогичные зависимости от давления получены для интенсивности интегрального свечения разряда на оси реактора: при вкладываемой мощности 170 Вт максимальная интенсивность свечения наблюдается при давлении 30 Па, при мощности 60 Вт — при давлении 15 Па. Наибольшее изменение температуры газа и интенсивности свечения разряда происходит в узкой области давлений; там же происходит наиболее существенное изменение реактивного сопротивления разряда, что проявляется в необходимости подстройки согласующего контура. Увеличение температуры газа при переходе от  $\gamma$ - в  $\alpha$ -форму можно связать с тем, что основной энерговклад в  $\gamma$ -форме локализован в приэлектродных слоях. Это проявляется в высокой интенсивности интегрального свечения слоя толщиной порядка 1 см, а также в том, что спектр свечения слоя в кислородном разряде содержит интенсивные атомарные и ионные линии. При переходе в  $\alpha$ -форму энерговклад распределяется по всему объему разряда, интенсивность интегрального свечения слоя падает, а в его спектре отсутствуют атомарные и ионные линии. Переход из одной формы разряда в другую связан с изменением емкости приэлектродных слоев [5.10] и температуры электронов в объеме разряда [5.11]. В  $\gamma$ -форме ионизация в слое существенна для поддержания разряда; в  $\alpha$ -форме скорость ионизации в слое незначительна, образование заряженных частиц происходит главным образом в объеме разряда. Уменьшение температуры газа в ВЧ-разряде при переходе от  $\alpha$ - к  $\gamma$ -форме наблюдалось также и в плазме воздуха в диапазоне  $0,1 \div 2$  Торр [5.12]. Как будет показано в гл. 7, при переходе от  $\gamma$ -формы в  $\alpha$ -форму существенно увеличивается химическая активность кислородного разряда, что связано с увеличением степени диссоциации молекул.

Для оценки распределения мощности, затрачиваемой на нагрев газа в объеме разряда, в каждой из форм разряда в кислороде были измерены температуры газа на оси реактора и на расстоянии 5 см от нее. Разность температур в этих точках при вкладываемой мощности 140 Вт составила  $\Delta T \approx 5$  К для  $\gamma$ -формы ( $p = 10$  Па) и  $\Delta T \approx 15$  К для  $\alpha$ -формы ( $p = 50$  Па). Теплопроводность газа и разность температур в двух точках определяют мощность, переносимую к стенке реактора:  $D = -\lambda(\Delta T/\Delta x)$ . Температура газа в  $\alpha$ -форме выше, поэтому выше и его теплопроводность ( $\lambda \sim T_g^{0,87}$ ). Плотность потока энергии по радиусу реактора для сильноточного режима составляет  $D_\gamma \approx 4 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>, для слаботочного —  $D_\alpha \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>, т. е. мощность, поглощаемая в объеме разряда и нагревающая газ, отличается в разных формах более чем в три раза.

**Особенности нестационарного метода измерения  $T_g$ .** Методом сканирующей калориметрии определяется вовсе не температура газа, прилегающего непосредственно к поверхности калориметра (такое представление встречается довольно часто). Определение температуры газа в обсуждаемом методе происходит не в режиме теплового

равновесия калориметра с какой-либо областью газа (тепловое равновесие со слоем газа, прилегающим к поверхности, отсутствует), а в режиме теплового потока, который пропорционален разности постоянной температуры газа  $T_g$  за пределами теплового пограничного слоя и переменной температуры поверхности  $T$ . Тепловой поток на поверхность зависит от температуры  $T_{\max}$ , которая не изменяется в течение всего эксперимента и зависит от рода газа и вкладываемой в разряд мощности. Таким образом, определяемая температура  $T_g$  характеризует не газ, непосредственно прилегающий к поверхности, поскольку температура последнего растет по мере нагревания поверхности. Полученную указанным способом температуру  $T_g$  следует относить к области невозмущенного разряда за пределами теплового пограничного слоя. Температура газа вблизи поверхности практически всегда ниже, чем за пределами теплового пограничного слоя. Измеряемая плотность теплового потока на поверхность определяется разностью максимальной ( $T_{\max} \equiv T_g$ ) и минимальной ( $T$ ) температур в системе.

Таким образом, рассматриваемый метод существенно отличается от метода стационарного термозондового определения  $T_g$ , который основан либо на гипотезе о тепловом равновесии термозонда и газа, либо на необходимости вычислять тепловой поток на поверхность, измерив лишь стационарную температуру термозонда. Вместе с тем оба эти способа имеют существенные недостатки (см. гл. 2).

Для того чтобы найти температуру газа в разряде методом сканирующей калориметрии, достаточно зарегистрировать кинетику нагревания инертного калориметра от момента включения разряда в течение времени, сравнимого с постоянной  $\tau$ .

Зарегистрировав зависимость нестационарной температуры термозонда от времени после зажигания разряда (рис. 5.7), иногда ошибочно полагают [5.13], что она отражает кинетику нагревания газа в реакторе. Это мнение основано на том, что, согласно оценке авторов [5.13], время теплового отклика термозонда существенно (на несколько порядков) меньше, чем время нарастания температуры в эксперименте. Выражение для оценки времени отклика термозонда авторы не приводят. Вероятно, они принимают за него

время выравнивания температуры по диаметру применяемого в качестве термозонда оптического волокна (диаметр волокна — 125 мкм, длина чувствительного участка — 17 мм). На самом деле мгновенная

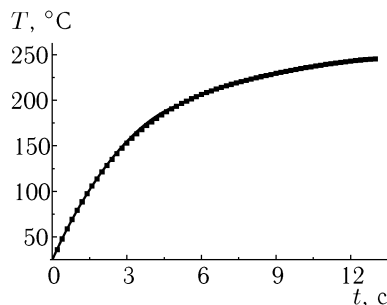


Рис. 5.7. Зависимость температуры оптического волокна (длиной 17 мм и диаметром 0,125 мм) от времени после зажигания ВЧ-разряда в аргоне при давлении 4 Па

температура  $T(t)$  термозонда после зажигания разряда не совпадает с температурой газа, поскольку характерное время нагревания твердого тела в разряде определяется не только теплофизическими свойствами самого термозонда, но и тепловым сопротивлением пограничного слоя.

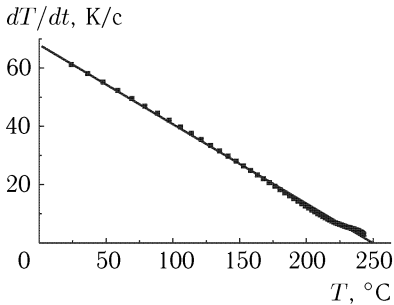


Рис. 5.8. Температурная зависимость скорости нагревания оптического волокна в ВЧ-разряде в аргоне. Условия, как на рис. 5.7

После обработки кривой  $T(t)$  получаем следующую температурную зависимость скорости нагревания термозонда (рис. 5.8):  $dT/dt = 67,96 - 0,272T$ . Отсюда  $T_{\max} = 249,5^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 3,7$  с; коэффициент теплоотдачи  $\alpha = c\rho R/\tau = 2,6 \times 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>·К. Теплоемкость газа в реакторе (внутренний диаметр реактора — 32 см; высота — 20 см; индукционный ВЧ-разряд в аргоне при давлении 4 Па) составляет  $cm \approx 1$  мДж/К; теплоемкость чувствительного участка волокна на 30% больше. Если считать, что нагревание термозонда в разряде обусловлено теплопроводностью нейтрального газа, можно оценить параметры предельных режимов нагрева.

Время нарастания температуры волокна заключено в интервале  $\tau_1 < \tau < \tau_2$ , где  $\tau_i = cm/\alpha S = c\rho R/2\alpha_i$ , причем величина коэффициента теплоотдачи в переходном режиме лежит между значением, описывающим континуальный теплообмен ( $\alpha_1 \approx \lambda/2R \approx 2,1 \times 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>·К), и значением, описывающим свободномолекулярный теплообмен ( $\alpha_2 \approx 0,25nv\gamma c_p \approx 2,6 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>·К). Для континуального режима получаем значение  $\tau_1 \approx 0,3$  с, а для свободномолекулярного режима — значение  $\tau_2 \approx 18$  с. Экспериментальное значение  $\tau = 3,7$  с примерно на порядок больше, чем  $\tau_1$ , и почти в 5 раз меньше, чем  $\tau_2$ . Таким образом, приближение континуального теплообмена в данном случае (при диаметре волокна  $\sim 0,01$  см и длине свободного пробега атомов аргона — порядка 0,1 см) заведомо несправедливо; это отчетливо проявляется при сравнении характерных времен нагрева  $\tau_1$  и  $\tau$ . Интересно, что свободномолекулярный режим теплообмена не достигнут, несмотря на то, что длина свободного пробега частиц на порядок больше, чем диаметр термозонда.

В [5.14] предпринята попытка определить температуру газа в емкостном ВЧ-разряде между плоскими электродами по кинетике нагревания монокристалла кремния. Кремниевая пластина диаметром 100 мм лежит на точечных кварцевых держателях, помещенных на заземленном электроде, и отстоит от поверхности электрода на 12 мм. Диаметр заземленного электрода примерно в 3 раза больше диаметра пластины. Расстояние между электродами —  $30 \div 52$  мм, давление аргона в реакторе — 32 Па, вкладываемая мощность изменяется в ин-

тервале 100 ÷ 350 Вт. Температура кристалла после зажигания разряда измеряется термопарой. Найденные зависимости  $T(t)$  существенно отличаются от кривых, полученных в ряде других работ [5.5, 5.15] и описываемых выражением (5.1). Например, кинетика нагревания состоит из двух участков: приблизительно экспоненциального и линейного (через 5 мин горения разряда вместо выхода на установившуюся температуру начинается линейный рост температуры во времени; причина подобного роста не обсуждается). Еще одним заметным отличием является то, что повышение температуры кристалла очень невелико. Оно составляет 5 ÷ 40 °С за 20 мин горения разряда, хотя удельная мощность в межэлектродном пространстве весьма значительна и составляет 30 ÷ 100 мВт/см<sup>3</sup> (для сравнения: при удельной ВЧ-мощности 24 мВт/см<sup>3</sup> такой же монокристалл кремния нагревается в разряде на 200 °С менее чем за 10 мин [5.16]). Вероятно, присутствие электрически изолированной от электрода кремниевой пластины привело к нарушению протекания токов между электродами и пространственному перераспределению вкладываемой мощности (например, вытеснению разряда за пределы пластины, отмечаемому авторами; в результате тепловой источник, нагревающий кристалл, оказался расположенным не по всей площади, а в основном на периметре). Этого можно избежать, применяя кристалл значительно меньших размеров.

Уравнение теплового баланса пластины авторы [5.14] записывают следующим образом:

$$cm(dT/dt) = \alpha S(T_g - T).$$

В правой части уравнения имеется только тепловой источник, обусловленный теплопроводностью газа. Однако в статье не указано, возникает ли плазма в зазоре между пластиной и заземленным электродом. Вероятно, разряд там отсутствует и через этот зазор происходит теплоотвод от пластины в электрод (еще одна причина, по которой пластина слабо нагревается). Поэтому в уравнении должен присутствовать еще один член, учитывающий теплоотвод:

$$cm(dT/dt) = \alpha_1 S(T_g - T) - \alpha_2 S(T - T_0) = \alpha_1 T_g + \alpha_2 T_0 - (\alpha_1 + \alpha_2)T,$$

где индексы 1 и 2 относятся к тепловому источнику и тепловому стоку соответственно;  $T_0$  — температура электрода. В этом случае определяются две величины: сумма  $\alpha_1 + \alpha_2$  и кажущаяся температура  $T_g - \alpha_2(T_g - T_0)/(\alpha_1 + \alpha_2)$ , которая может быть значительно меньше температуры газа в разряде.

По всем точкам полученной кривой  $T(t)$  (в том числе лежащим на прямой) проводится нахождение параметров аппроксимации вида (5.1). Найденные таким образом значения коэффициента теплоотдачи составляют  $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup> · К при мощности 100 Вт и  $\alpha = 1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К при мощности 350 Вт. То, что коэффициенты теплоотдачи очень малы, может быть связано с присутствием разряда только в области периметра кристалла. Изменение коэффициента теп-

лоотдачи почти в 10 раз при повышении температуры всего на  $\sim 40^\circ\text{C}$  невозможно, поскольку его зависимость от температуры газа является очень слабой (для аргона  $\alpha \sim T_g^{0,8}$ ).

Таким образом, в работе [5.14] использованы по крайней мере два предположения, не проверенные экспериментально: а) имеется только один тепловой источник, обусловленный молекулярной теплопроводностью газа; б) отсутствует тепловой сток. Из первой гипотезы следует, что кривая  $T(t)$  описывается зависимостью (5.1). На самом деле это следствие не выполняется, что легко прослеживается на приведенных в статье зависимостях  $T(t)$ . Хотя оценки, выполненные авторами, позволяют считать, что в интегральном тепловом потоке вклад ионной бомбардировки заметен и составляет примерно  $10 \div 15\%$ , ее влияние на кинетику нагрева кристалла никак не отражено в уравнении баланса. Вследствие невыполнения методической процедуры сканирующей калориметрии авторам [5.14] не удалось провести с помощью этого метода надежные измерения температуры газа в емкостном ВЧ-разряде.

**Проверка результатов СКР другими методами.** В работе [5.8] определение температуры газа в азотном ВЧ-разряде проведено одновременно с помощью двух методов: сканирующей калориметрии и оптической спектроскопии (по распределению интенсивности излучения в области длин волн вблизи 380 нм, обусловленного вращательной структурой колебательной полосы второй положительной системы  $C^3\Pi_u$ ,  $v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g$ ,  $v'' = 2$ ). При мощности 300 Вт из девяти калориметрических измерений получено значение  $T_g = 760 \pm 60$  К, из трех спектральных измерений — значение  $T_g = 790 \pm 20$  К. При мощности 200 Вт получены значения  $T_g = 620 \pm 40$  К (с помощью СКР) и  $T_g = 690 \pm 30$  К (с помощью спектроскопии). Таким образом, два независимых метода дают близкие значения температуры газа в разряде.

Аналогичная проверка была проведена в послесвечении СВЧ-разряда (433 МГц) в азоте при давлении 330 Па [5.17]. Стеклоянная трубка (Ругех) с внутренним диаметром 38 мм проходит сквозь СВЧ-резонатор; разряд в трубке возникает в потоке газа. Термозондом является стеклянная пластинка (Ругех,  $25 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup>), помещенная внутри разрядной трубки на расстоянии 20 см от резонатора. Температуру пластинки измеряют методом лазерной интерференционной термометрии на длине волны 633 нм. Для измерения температуры газа в области послесвечения, расположенной рядом с пластинкой, регистрируют распределение интенсивности в полосе излучения первой положительной системы молекул азота ( $B^3\Pi_g$ ,  $v' = 2 \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ,  $v'' = 0$ , длины волн — 770 ÷ 780 нм). Согласно спектральным измерениям температура газа вблизи пластинки лежит в интервале 475 ÷ 515 К.

За несколько минут пластинка нагревается до 500 К. Зависимость температуры от времени после зажигания разряда авторы [5.17] аппроксимируют двумя экспонентами:  $T(t) = 234 - 138,1 \exp(-t/0,5) +$

+  $76,8 \exp(-t/2,9)$  при нагреве и  $T(t) = 100 \exp(-t/0,5) + 112 \times \exp(-t/6,6)$  при остывании (время в показателях экспонент измеряется в минутах). Эти зависимости не очень информативны, поскольку не содержат указания на температуру газа. Поэтому, обработав данные [5.17], представим их в виде температурной зависимости скорости нагревания термозонда (рис. 5.9). Видно, что как при нагревании, так и при остывании имеется два линейных участка. По одному из них (быстрому) можно определять температуру газа: при нагреве  $dT/dt = 5,35 - 0,0282T [^\circ\text{C}]$ , откуда  $T_g = 190^\circ\text{C}$ ; при остывании  $dT/dt = 2,45 - 0,0277T [^\circ\text{C}]$ , откуда  $T_g = 88^\circ\text{C}$ . Эти значения относятся к начальной стадии нагревания и остывания. Медленные участки обусловлены нагреванием и остыванием массивных элементов установок. В частности, температура газа после выключения разряда ( $88^\circ\text{C}$ ) определяется именно нагретыми частями реактора. Таким образом, и в этом случае два независимых метода дают близкие значения температуры газа.

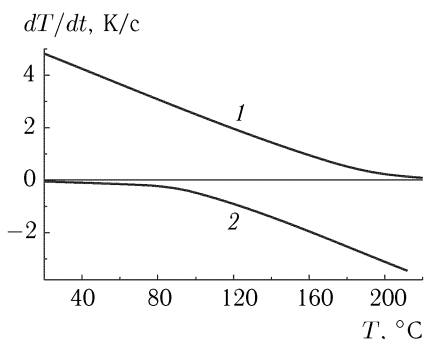


Рис. 5.9. Температурная зависимость скорости нагревания (1) и остывания (2) стеклянной пластинки ( $25 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ ) в послесвечении СВЧ-разряда в потоке азота при давлении 330 Па

## 5.2. Коэффициент теплоотдачи

Сравним максимально возможную и реально измеряемую мощность, передаваемую молекулами газа на поверхность. Оценку максимальной мощности проведем на основе следующей модели теплообмена: 1) пусть температура газа на расстоянии от поверхности, равном длине свободного пробега, равна температуре газа вдали от поверхности (т. е. температуре, измеряемой в экспериментах); 2) пусть коэффициент тепловой accommodation  $\gamma$  равен единице, т. е. частица отражается от поверхности, унося в среднем минимально возможную энергию  $1,5kT_w$ , соответствующую температуре твердого тела.

Подобная оценка дает верхний предел передаваемой мощности, поскольку сделанные предположения не могут выполняться одновременно: градиент температуры вблизи поверхности отсутствует только тогда, когда  $\gamma = 0$  (лимитирующей стадией теплообмена является релаксация энергии на поверхности); при  $0 < \gamma \leq 1$  температура газа на границе кнудсеновского слоя ниже, чем вдали от поверхности (лимитирующая стадия — диффузия тепла в пограничном слое, происходящая за счет перепада температур). При этом температура

газа на границе кнудсеновского слоя определяется балансом между притоком тепла из области невозмущенного разряда и стоком на поверхность.

Плотность  $D$  тепловой мощности на поверхности составляет

$$D = C(p/kT_g)(8kT_g/\pi m)^{1/2}\gamma k(T_g - T_w), \quad (5.6)$$

где  $C = 0,25c_p/k$ ,  $c_p$  — теплоемкость молекулы. В атомарном газе  $C = 0,625$ , в двухатомном  $C = 0,875$ , в трех- и многоатомном  $C = 1$ . Здесь учтены поступательные и вращательные степени свободы молекул, но не учтены колебательные: для вращательных переходов при столкновении медленной частицы с поверхностью адиабатический критерий Мессии принимает значение порядка 0,2, а для колебательных переходов превышает 100, т. е. колебательная релаксация адиабатически маловероятна (квант колебательной энергии равен 0,19 эВ для молекулы  $O_2$ , 0,27 эВ для  $N_2$  и 0,52 эВ для  $H_2$ ; квант вращательной энергии —  $1,8 \cdot 10^{-4}$  эВ для  $O_2$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  эВ для  $N_2$  и  $7,4 \cdot 10^{-3}$  эВ для  $H_2$ ).

Проводя вычисления, получаем, что при давлении  $p = 40$  Па,  $T_g = 700$  К и  $T_w = 300$  К значения плотности мощности, передаваемой на поверхность калориметра непосредственно после зажигания разряда, составляют, например,  $D \approx 0,9$  Вт/см<sup>2</sup> для разряда в аргоне и  $D \approx 1,5$  Вт/см<sup>2</sup> для разрядов в кислороде и азоте. Экспериментальное значение плотности мощности, передаваемой на поверхность непосредственно после зажигания разряда (при  $t \approx 0$  или  $T = 20^\circ\text{C}$ ), находится с помощью температурной зависимости  $D(T)$ . Полученные экспериментальные значения  $D(20)$  во всех газах примерно в 5–10 раз меньше расчетных (таблицы 5.5–5.8).

Существенное различие экспериментальных и расчетных значений плотности мощности, передаваемой из разряда на поверхность, означает, что не выполняется либо предположение о равенстве температур газа вблизи поверхности и вдали от нее, либо предположение о величине коэффициента аккомодации. Возможны следующие варианты: а) температура газа у поверхности существенно ниже температуры газа вдали от нее, т. е. в газе около калориметра имеется слой, в котором происходит падение температуры при приближении к поверхности (этот слой называют тепловым пограничным слоем); б) коэффициент аккомодации значительно меньше единицы.

Для проверки предположения о существовании теплового пограничного слоя вблизи поверхности проведен следующий эксперимент. Нормально к оси цилиндрического реактора помещена кремниевая пластина диаметром 10 см и толщиной 0,45 мм. Оси реактора и пластины совпадают. На разных расстояниях  $h$  от этой пластины параллельно ей помещается пробный монокристалл кремния размером  $2,7 \times 2,7$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,47 мм. Регистрируются зависимости температуры пробного кристалла от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде (рис. 5.10). Видно, что при приближении к большой пластине пробный



Таблица 5.5. Вычисленные и измеренные значения плотности мощности, передаваемой на поверхность после зажигания разряда в азоте (40 Па)

Мощность, Вт	340	300	230	180	140	100	70
$D_{\text{рас}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	1,62	1,52	1,27	1,0	0,78	0,59	0,44
$D_{\text{эк}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,27	0,205	0,16	0,11	0,077	0,055	0,034
$D_{\text{рас}}/D_{\text{эк}}$	6	7,4	7,9	9,1	10,1	10,7	12,9

Таблица 5.6. Вычисленные и измеренные значения плотности мощности, передаваемой на поверхность после зажигания разряда в кислороде (40 Па)

Мощность, Вт	340	300	250	200	140	110	85
$D_{\text{рас}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	1,41	1,34	1,26	1,16	0,90	0,83	0,72
$D_{\text{эк}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,24	0,23	0,19	0,17	0,11	0,091	0,073
$D_{\text{рас}}/D_{\text{эк}}$	5,9	5,8	6,6	6,8	8,2	9,1	9,9

Таблица 5.7. Вычисленные и измеренные значения плотности мощности, передаваемой на поверхность после зажигания разряда в тетрафторметане (CF<sub>4</sub>; 40 Па)

Мощность, Вт	340	300	250	180	130	90
$D_{\text{рас}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,79	0,70	0,66	0,50	0,42	0,35
$D_{\text{эк}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,17	0,14	0,11	0,08	0,06	0,04
$D_{\text{рас}}/D_{\text{эк}}$	4,6	5	6	6,2	7	8,8

Таблица 5.8. Вычисленные и измеренные значения плотности мощности, передаваемой на поверхность после зажигания разряда в гелии (40 Па)

Мощность, Вт	290	230	180	140	100	60
$D_{\text{рас}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,97	0,94	0,87	0,82	0,71	0,58
$D_{\text{эк}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	0,16	0,15	0,12	0,11	0,09	0,07
$D_{\text{рас}}/D_{\text{эк}}$	6,1	6,3	7,2	7,5	7,9	8,3

кристалл нагревается с меньшей скоростью. На рис. 5.11 показаны температурные зависимости скоростей нагревания кристалла. Их экстраполяция в точку  $dT/dt = 0$  дает температуру газа в разряде:  $T_g \approx 300^\circ\text{C}$  при  $h = 3,5$  см;  $T_g \approx 350^\circ\text{C}$  при  $h = 8$  см. Зависимость при  $h = 1,8$  см не является линейной: температура газа вблизи поверхности большой пластины существенно увеличивается во времени, поэтому наклон зависимости уменьшается. Однако по наклону кривой при низких температурах можно оценить температуру газа на расстоянии 1,8 см от большой пластины на начальной стадии нагрева:  $T_g <$

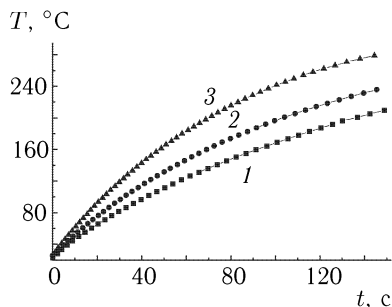


Рис. 5.10. Зависимость температуры кристалла кремния ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ), помещенного на разных расстояниях от кремниевой пластины диаметром 10 см, от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность — 300 Вт. Расстояние от пластины до кристалла [см]: 1,8 (1); 3,5 (2); 8 (3)

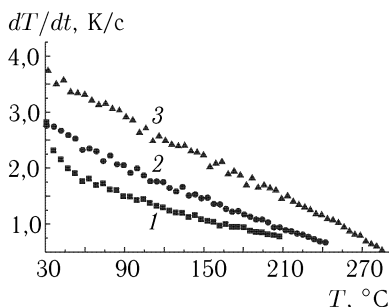


Рис. 5.11. Температурная зависимость скорости нагревания калориметра, помещенного на разных расстояниях от кремниевой пластины диаметром 10 см. Условия и обозначения, как на рис. 5.10

$< 100^\circ\text{C}$ . По той же причине происходит отклонение от линейности и для зависимости при  $h = 3,5$  см. Лишь на большом расстоянии от пластины, превышающем ее радиус, температурная зависимость скорости нагревания является линейной, что свидетельствует о постоянстве температуры газа в этой области разряда.

Причина, по которой установившаяся температура в центре большой пластины ( $T_{\text{max}} \approx 230^\circ\text{C}$ ) ниже установившейся температуры кристалла размером  $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ , состоит в том, что температура на периметре пластины ниже температуры в ее центре. Поэтому часть мощности не идет на нагревание, а отводится теплопроводностью к периметру пластины и передается газу.

Таким образом, вблизи поверхности калориметра после зажигания разряда и нагревания газа формируется тепловой пограничный слой, т. е. область, в которой имеется градиент температуры газа. Возникновение этого слоя сопровождается существенным уменьшением теплового потока на поверхность по сравнению с максимальным потоком, возможным в случае, когда температура газа всюду постоянна, а скачок температуры происходит на расстоянии от поверхности, равном длине свободного пробега частиц. Иначе говоря, пограничный слой имеет высокое тепловое сопротивление.

Еще одним подтверждением того, что вблизи поверхности существует слой с градиентом температуры, является распределение температуры газа по радиусу реактора. Температура максимальна на оси реактора и уменьшается по мере приближения к стенке. Например, в азотном ВЧ-разряде при давлении 50 Па и вкладываемой мощности

300 Вт температура газа на оси реактора составляет 480 °С, на расстоянии 5 см от оси — 440 °С, а на расстоянии 1 ÷ 1,5 см от стенки она падает до 130 °С.

Какое влияние на скорость теплообмена оказывает вероятное отличие коэффициента аккомодации от единицы? Представим одномерную схему теплопереноса, в которой последовательно соединены два тепловых сопротивления: сопротивление  $R_1$  пограничного слоя (его толщина сравнима с размером тела) и сопротивление  $R_2$  кнудсеновского слоя (его толщина сравнима с длиной свободного пробега молекул газа). Полное сопротивление цепи равно  $R_1 + R_2$ . Поскольку через каждое из этих сопротивлений протекает одна и та же тепловая мощность  $P$ , величина каждого из сопротивлений определяет падение температуры на нем:

$$R_1 + R_2 = (1/P)[(\Delta T)_1 + (\Delta T)_2]. \quad (5.7)$$

В случае  $R_1 \gg R_2$  главную роль играет сопротивление пограничного слоя, в котором происходит основное падение температуры:  $(\Delta T)_1 \gg (\Delta T)_2$ . При этом влияние коэффициента аккомодации на теплоперенос оказывается несущественным. Мощность, передаваемая через пограничный слой, описывается выражением

$$P_1 = -\lambda \text{Nu}(\Delta T)/\Lambda \approx 0,33nvc_p L \text{Nu}(T_g - T_1)/\Lambda, \quad (5.8)$$

где  $n$  — концентрация частиц;  $v$  — средняя тепловая скорость;  $c_p$  — теплоемкость частицы;  $L$  — длина свободного пробега;  $T_g$  — температура газа за пределами пограничного слоя;  $T_1$  — температура газа на расстоянии длины свободного пробега от поверхности;  $\Lambda$  — характерный размер тела (толщина пограничного слоя).

Мощность, передаваемая через кнудсеновский слой, описывается выражением

$$P_2 \approx 0,33nvc_p \gamma (T_1 - T_s), \quad (5.9)$$

где  $\gamma$  — коэффициент аккомодации;  $T_s$  — температура поверхности. Разность  $T_1 - T_s$  представляет собой температурный скачок у поверхности.

Тепловые потоки  $P_1$  и  $P_2$  равны на границе кнудсеновского слоя. Приравняв (5.8) и (5.9), получаем  $L \text{Nu}(T_g - T_1)/\Delta x = \gamma(T_1 - T_s)$ . Отсюда находим, что  $(T_1 - T_s)/(T_g - T_1) \ll 1$ , т. е. основное падение температуры происходит в пограничном слое при выполнении условия  $L \text{Nu}/\gamma(\Delta x) \ll 1$ , которое можно записать в виде

$$\text{Kn} \cdot \text{Nu} \ll \gamma. \quad (5.10)$$

Обычно применяемое условие континуального теплообмена —  $\text{Kn} \ll 1$  — следует из (5.10) в случае полной тепловой аккомодации энергии частицы при столкновении с поверхностью ( $\gamma = 1$ ) и отсутствии газовых потоков (при этом число Нуссельта порядка единицы). При выполнении (5.10) скорость теплопереноса ограничена диффузионной стадией, т. е. диффузией тепловой энергии через пограничный слой.

Полное тепловое сопротивление пограничного слоя  $R = (2\alpha S)^{-1} \sim \lambda^{-1}$  уменьшается при увеличении температуры газа, поскольку  $\lambda \sim T_g^n$  (где величина  $n$  порядка единицы). Кинетические ограничения скорости теплообмена, определяемые свойствами поверхности, в этом режиме роли не играют, так как в выражение для плотности теплового потока не входит коэффициент аккомодации.

Итак, в теплообмене газа с поверхностью при достаточно высоких давлениях основную роль играет тепловое сопротивление пограничного слоя  $R_1$ , а не сопротивление Кнудсеновского слоя  $R_2$ .

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  определяется выражением, связывающим две измеряемые величины — разность температур газа и поверхности с плотностью теплового потока  $D$  на поверхность:

$$D = \alpha(T_g - T).$$

Фактический смысл последнего выражения заключается в том, что постулируется линейность величины  $D$  относительно разности  $T_g - T$ , т. е. предполагается, что коэффициент пропорциональности  $\alpha$  не должен заметным образом зависеть от разности температур или от температуры поверхности. Значение  $\alpha$  зависит от размера и формы тела, рода газа и его температуры. Возможность описания теплопереноса простой линейной зависимостью позволяет не вычислять сложную координатно-временную зависимость температуры газа  $T(x, y, z, t)$  вблизи калориметра.

В нестационарном режиме изменяются как плотность мощности  $D$ , так и разность температур  $T_g - T$ , но отношение  $P/(T_g - T)$  по какой-то причине сохраняет постоянное значение от начала нагревания или остывания до установления стационарной температуры. Необходимо выяснить, какова эта причина, в каких условиях она проявляется и в каких отсутствует.

Введем коэффициент пропорциональности между величиной  $D$  и разностью температур  $T_g - T_w$  в виде  $\alpha \sim \lambda/\delta$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа, а  $\delta$  — толщина слоя, в котором происходит основное изменение температуры. Проблема такого определения состоит в том, что коэффициент теплопроводности газа изменяется с температурой. В качестве температуры, определяющей коэффициент теплопроводности газа, как правило, принимают среднее значение по толщине пограничного слоя. Однако при нагревании кристалла средняя температура газа в пограничном слое растет, т. е. увеличивается и эффективный коэффициент теплопроводности  $\lambda$ . Коэффициент теплоотдачи может оставаться при этом постоянным только тогда, когда толщина пограничного слоя изменяется пропорционально коэффициенту теплопроводности. Вместе с тем толщину слоя обычно полагают равной характерному размеру тела и простой способ нахождения более точного ее значения, которое бы изменялось во времени, отсутствует. Причина, по которой толщина пограничного слоя должна изменяться так же, как средняя теплопроводность газа в слое, неизвестна.

Ясно, что коэффициент теплоотдачи, определяемый экспериментально, является постоянным потому, что зависит только от постоянных величин. Поскольку  $\alpha \sim \lambda/\delta$ , неизменной должна являться температура, определяющая коэффициент теплопроводности газа ( $\lambda \sim T^n$ ). В данном случае постоянна лишь температура газа за пределами теплового пограничного слоя. Итак, постоянство коэффициента теплоотдачи в нестационарном теплообмене можно объяснить, если предположить, что основное тепловое сопротивление сосредоточено на периферии пограничного слоя, где температура практически постоянна, а градиент температуры мал. Однако при этом возникает противоречие: согласно определению теплового сопротивления ( $R = \Delta T/P$ ) область с минимальным перепадом температуры не может иметь максимальное тепловое сопротивление. Таким образом, вопрос о причинах, приводящих к постоянству коэффициента теплоотдачи, требует изучения.

Экспериментальные данные о постоянстве нестационарного коэффициента теплоотдачи вступают в противоречие с представлениями, сформировавшимися при исследовании теплообмена при атмосферном давлении газа (табл. 5.9). Хотя при аналитическом решении задач теплообмена часто принимают упрощающее предположение о постоянстве величины  $\alpha$ , имеется ряд экспериментальных данных по нестационарному теплообмену, которые не подтверждают этого предположения. Более того, постоянство нестационарного коэффициента теплоотдачи в неподвижном газе при атмосферном давлении никогда не наблюдалось экспериментально. Главная причина последнего связана с физическими явлениями в пограничном слое. Еще одна причина состоит в отсутствии технической возможности быстро нагреть газ вокруг тела. Процесс теплообмена изучали в потоке газа, прошедшего через нагреватель (например, электрическую дугу). Возможность быстрого нагревания неподвижного газа в разряде большого объема при атмосферном давлении отсутствует, поскольку при этом разрядная область не заполняет однородно весь объем между электродами, а существует в виде канала с неоднородным распределением температуры. При атмосферном давлении можно изучать только остывание нагретого тела в неподвижном газе (подобные наблюдения проводил 300 лет назад И. Ньютон). Лишь в разряде пониженного давления можно исследовать кинетику нагрева твердого тела в неподвижном газе, который равномерно нагревается в большом объеме за время порядка  $10 \div 100$  мс; конвективные потоки при этом отсутствуют.

**Представление коэффициента теплоотдачи в безразмерном виде.** Результаты, полученные при изучении теплообмена в различных газах и при разных энерговкладах в разряд, показывают, что коэффициент теплоотдачи зависит от рода и температуры газа. Поэтому сравнение коэффициентов теплоотдачи удобнее проводить способом, который учитывает различие газов и температур в разрядах. Для этого данные представляют в виде безразмерного числа Нуссельта:

Таблица 5.9. Сравнение данных о коэффициенте теплоотдачи при высоких и пониженных давлениях газа

Атмосферное давление	Пониженное давление (порядка 1 Торр)
Непостоянство $\alpha$ — твердо установленный в эксперименте факт [5.3]	Постоянство $\alpha$ — твердо установленный в эксперименте факт
Отклонения от постоянства $\alpha$ наблюдаются при разности температур $\Delta T \geq 10$ К [5.3], при $\Delta T \geq 1 \div 1,5$ К [5.4]	Постоянство $\alpha$ наблюдается при $\Delta T \leq 500$ К (при больших значениях $\Delta T$ эксперименты не проводились)
При нестационарном теплообмене коэффициент теплоотдачи непрерывно уменьшается во времени [5.18]	При нестационарном теплообмене коэффициент $\alpha$ не изменяется во времени
Коэффициент $\alpha$ является функцией температуры поверхности [5.19, 5.20]	Коэффициент $\alpha$ не зависит от температуры поверхности

$Nu = \alpha L / \lambda$ . С помощью числа Нуссельта можно определить вклад молекулярной теплопроводности в теплообмен газа с кристаллом. Если конвективные потоки отсутствуют и действует самый неэффективный из механизмов теплопереноса — молекулярная теплопроводность, то число Нуссельта принимает значения порядка единицы (например, для шара  $Nu = 2$ , для бесконечного цилиндра  $Nu \approx 0,5$  [5.21]). Если же теплообмен обусловлен конвективными потоками (задаваемыми извне, т. е. вынужденными, или возникшими спонтанно, т. е. свободными [5.19], число Нуссельта может существенно (в десятки и сотни раз) превышать единицу, так как потоки обеспечивают более эффективный теплоперенос, чем теплопроводность газа.

Поскольку теплопроводность газа зависит от его температуры, надо выбрать температуру, при которой мы будем рассчитывать число  $Nu$ . В качестве определяющей температуры возьмем значение  $T_g$ , которое вычисляется в каждом эксперименте одновременно с  $\alpha$  с помощью зависимости  $D(T)$ . Зарегистрировав кинетику нагревания калориметра в плазме различных газов при разных уровнях вкладываемой мощности, находим средние значения чисел Нуссельта (табл. 5.10).

Числа Нуссельта при остывании калориметра в холодном ( $T \approx \approx 300 \div 330$  К) газе после выключения разряда близки к значениям  $Nu$  при нагревании в разряде. Например, при остывании калориметра в гелии  $Nu = 0,91 \pm 0,08$ .

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: а) близкие значения чисел Нуссельта для каждого газа при разных уровнях вкладываемой мощности подтверждают малую роль процессов дезактивации возбужденных состояний на поверхности; б) по поряд-

Таблица 5.10. Числа Нуссельта при нагревании кристалла Si ( $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$ ) в плазме разных газов при давлении 50 Па (в скобках указан диапазон температур  $T_g$ , для которого проведены измерения)

Газ	He (80 ÷ 120 °С)	N <sub>2</sub> (100 ÷ 500 °С)	O <sub>2</sub> (120 ÷ 450 °С)
Nu	0,94 ± 0,06	1,46 ± 0,12	1,4 ± 0,1
Газ	Ar (140 ÷ 300 °С)	Kr (80 ÷ 100 °С)	CF <sub>4</sub> (130 ÷ 280 °С)
Nu	2,4 ± 0,2	3,1 ± 0,4	3,6 ± 0,4

ку величины значения Nu близки к единице, что свидетельствует об основной роли теплопроводности газа в теплопереносе из разряда к поверхности; в) имеется отчетливая зависимость Nu от молекулярной массы газа, что не укладывается в рамки представлений о доминирующей роли молекулярной теплопроводности (от массы молекул зависит коэффициент теплопроводности газа, т. е. масса уже была учтена при определении Nu).

Рассмотрим возможность возникновения конвективных потоков газа в реакторе, в котором имеется перепад температур от 400 ÷ 800 К на оси до примерно 300 К у стенок. Вследствие различия плотностей горячего и холодного газа под действием подъемной силы Архимеда возможно возникновение вертикального восходящего потока газа по диаметру реактора и образование циркулирующих потоков. Для возникновения свободной (под действием силы тяжести) конвекции газа в реакторе необходимо, чтобы произведение чисел Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr) превышало  $10^3$  [5.19]. Число Грасгофа определяется выражением  $Gr = gL^3\beta(\Delta T)/\nu^2$ , где  $g$  — ускорение свободного падения;  $L$  — размер реактора;  $\nu$  — кинематическая вязкость газа;  $\beta$  — коэффициент объемного расширения газа;  $\Delta T$  — перепад температур на расстоянии  $L$ . Число Прандтля определяется как отношение кинематической вязкости к коэффициенту теплопроводности газа (для газов числа Прандтля по порядку величины равны единице: в диапазоне 300 ÷ 600 К для гелия  $Pr \approx 0,67 \div 0,65$ , для азота  $Pr \approx 0,71 \div 0,68$  и т. д.). При  $Gr \cdot Pr \ll 10^3$  теплоперенос осуществляется только теплопроводностью газа. Оценки показывают, что в рассматриваемом случае числа Грасгофа малы:  $Gr \approx 0,03$  для He,  $Gr \approx 1,5$  для N<sub>2</sub>,  $Gr \approx 2,3$  для Ar и  $Gr \approx 16$  для CF<sub>4</sub>. Следовательно, во всех случаях произведение  $Gr \cdot Pr$  намного меньше критического значения, при котором могут возникать конвективные потоки в реакторе. Подтверждением служит сравнение результатов по нагреванию калориметра в кислородном разряде при давлениях 50 и 300 Па. В последнем случае число Грасгофа возрастает более чем в 30 раз. Однако эксперименты при двух уровнях мощности (140 и 250 Вт) при давлении 300 Па дали значение  $Nu \approx 1,47$ , совпадающее с числом Нуссельта при 50 Па, т. е. конвекция не возникает и при давлении около 3 Торр. Таким образом, увеличение интенсивности теплообмена при повышении молекулярной массы газа

за счет возникновения конвективных потоков в реакторе под действием силы тяжести не подтверждается ни оценками, ни экспериментом.

Возможно, в областях с малыми и большими градиентами температуры действуют разные механизмы теплопереноса. В области малых градиентов на периферии пограничного слоя и над плоской поверхностью это наименее эффективная кондуктивная теплопроводность газа, в области больших градиентов вблизи периметра пластинки — более эффективная конвективная теплопроводность. С увеличением молекулярной массы газа уменьшается его вязкость, что способствует возникновению конвективных потоков. Возникновение локальных конвективных потоков вследствие значительных температурных градиентов в газе вблизи поверхности, не вытекающее из уравнения Навье–Стокса, является в последние десятилетия объектом исследования [5.22]. Данный эффект был предсказан на основе решения уравнения Барнетта (Burnett).

**Теплоизолирующие свойства пограничного слоя.** Оценим температуру газа в разряде, при которой кремниевый калориметр размером  $3 \times 3 \text{ см}^2$  нагреется до 1000 К. Мощность, передаваемая калориметру из разряда, в стационарном режиме уносится тепловым излучением:  $2\alpha(T_g - T) = 2\varepsilon\sigma T^4$ , где  $\varepsilon \approx 0,7$ . Получаем  $T_g \approx 2100 \text{ К}$  для гелия и  $T_g \approx 6300 \text{ К}$  для аргона. С уменьшением размера кристалла  $\Lambda$  увеличивается значение  $\alpha = \text{Nu}\lambda/\Lambda$ ; при этом температура  $T_g$  уменьшается. Отсюда следует, что калориметр большого размера можно применять в условиях, в которых традиционные термозонды малого размера разрушаются из-за перегрева, поскольку они не имеют столь эффективной защиты, как протяженный тепловой пограничный слой.

### 5.3. Размерная зависимость теплообмена

Зависимость скорости теплообмена от размера калориметра обусловлена распределением градиентов температуры в газе вблизи поверхности. Наблюдаемое в экспериментах увеличение скорости нагревания при уменьшении размера калориметра объясняется увеличением плотности теплового потока из-за уменьшения толщины пограничного слоя, вследствие чего увеличивается градиент температуры газа вблизи калориметра.

Менее очевидным является результат следующего эксперимента. Два монокристалла кремния одинаковой массы и площади, но разной формы (квадрат и прямоугольник), нагреваются в разряде с существенно разной скоростью (рис. 5.12). При одинаковой площади кристаллов быстрее нагревается тот из них, который имеет более протяженный периметр. Аналогичная зависимость наблюдается и при остывании калориметра в холодном газе после выключения разряда: кристалл с большей длиной периметра остывает с большей скоростью.

Полный тепловой источник, нагревающий калориметр, можно представить в виде суммы двух относительно независимых источников,



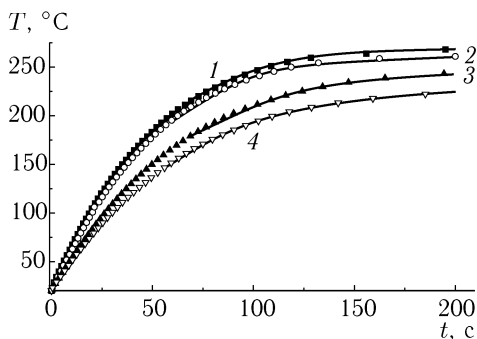


Рис. 5.12. Кинетика нагрева монокристаллов кремния площадью  $4 \text{ см}^2$ . Кристалл размером  $0,8 \times 5 \text{ см}^2$ : край кристалла на оси реактора (1), второй край на расстоянии 5 см от оси (2). Кристалл размером  $2 \times 2 \text{ см}^2$ : на оси реактора (3), на расстоянии 5 см от оси (4). Вкладываемая мощность — 140 Вт. Разряд в кислороде при давлении 50 Па

один из которых действует на плоской поверхности, другой локализован в области периметра [5.23]. Подтверждением этого является эксперимент по проведению одновременного измерения температуры  $T(t)$  в двух точках стеклянной пластинки, помещенной на оси реактора: в центре образца и вблизи его периметра. Полученные зависимости приведены на рис. 5.13. Видно, что центр образца нагревается в разряде и остывает в холодном газе с меньшей скоростью, чем периметр. После зажигания разряда скорость нагревания центра пластинки увеличивается во времени из-за того, что имеется тепловой поток от периметра к центру образца. Максимальная скорость нагревания достигается в точке перегиба кривой  $T(t)$ . Положение точки перегиба примерно соответствует времени тепловой диффузии с периметра к центру образца ( $t \approx \Lambda^2/\kappa \approx 60 \text{ с}$ , где  $\Lambda$  и  $\kappa$  — характерный размер и коэффициент температуропроводности материала,  $\Lambda^{-2} = (\pi/a)^2 + (\pi/b)^2$ ). Стеклянная пластинка применялась в данном случае потому, что из-за низкой теплопроводности стекла возможны значительные отличия температур в разных точках образца (для кремниевого калориметра из-за высокой теплопроводности кристалла температуры в разных точках отличаются очень мало, поэтому пространственная неоднородность теплового потока и нагрева образца практически незаметна). Природа теплового источника, локализованного на периметре, та же самая, что и на всей поверхности калориметра: теплопроводность нейтрального газа.

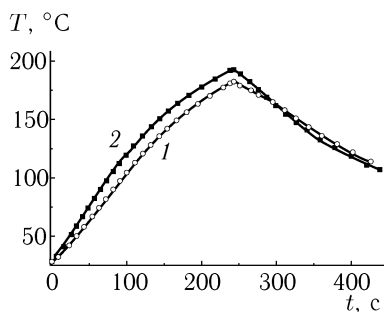


Рис. 5.13. Зависимость температуры стеклянной пластинки ( $3 \times 2 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,254 см) от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 50 Па и вкладываемой мощности 300 Вт. Температура одновременно измеряется в центре образца (1) и на расстоянии 1 мм от его края (2)

Однако поскольку толщина калориметра мала по сравнению с длиной и шириной, мала и толщина пограничного слоя в области периметра по сравнению с толщиной слоя над плоскостью. Это приводит к возникновению вблизи периметра больших градиентов температуры, а также тепловых потоков, плотность которых существенно выше, чем на плоской поверхности.

Рассмотрим количественные зависимости параметров, характеризующих теплообмен нагретого газа с кристаллами. На рис. 5.14 показаны зависимости  $T(t)$  для кристаллов, у которых одна сторона имеет одинаковую длину (3,2 см), а другая уменьшается от кристалла к кристаллу. Постоянные времени нагрева уменьшаются с уменьшением размера кристаллов и для трех показанных на рисунке зависимостей  $T(t)$  составляют 84, 64 и 32 с. Плотности мощности в момент зажигания разряда равны 0,35, 0,55 и 0,89 Вт/см<sup>2</sup>. Полная мощность, передаваемая образцам, составляет 3,5, 1,8 и 1 Вт.

На рис. 5.15 приведены зависимости  $D(T)$  для тех же кристаллов. Экстраполяция в точку, при которой  $D = 0$ , дает близкие значения для всех образцов.

На рис. 5.16 приведена зависимость плотности мощности, передаваемой на поверхность, от отношения длины периметра к площади кристалла ( $L/S = 2(a + b)/ab$ ) для серии из девяти калориметров при двух температурах (20 и 100 °С). Эта зависимость является линейной:

$$D = A + B(L/S), \quad (5.11)$$

где параметр  $A$  равен удвоенной плотности мощности, передаваемой на плоскую поверхность образца бесконечной площади. Параметр  $L/S$

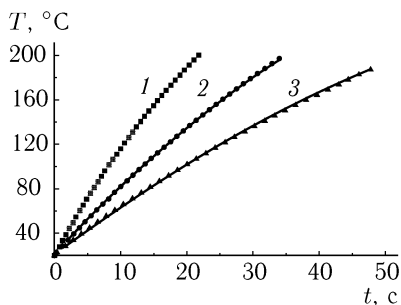


Рис. 5.14. Зависимость температуры кристаллов кремния от времени после зажигания ВЧ-разряда в азоте при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность — 300 Вт. Размер кристалла [см<sup>2</sup>]: 0,4 × 3,2 (1); 1,1 × 3,2 (2); 3,1 × 3,2 (3)

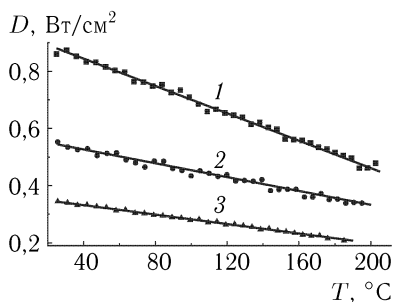


Рис. 5.15. Температурная зависимость мощности, передаваемой на поверхность кристаллов разного размера в ВЧ-разряде. Условия и обозначения, как на рис. 5.14

имеет смысл обратного характерного размера кристалла. Например, для квадратного образца ( $a = b$ ) получаем  $L/S = 4/a$ .

На рис. 5.17 показаны аналогичные зависимости при разных уровнях мощности, вкладываемой в разряд в кислороде при давлении

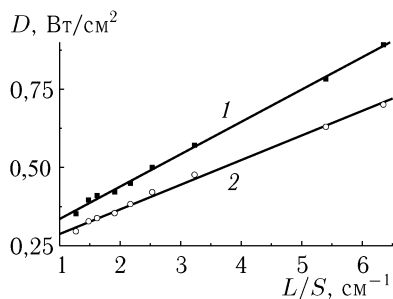


Рис. 5.16. Зависимость плотности мощности, передаваемой на поверхность калориметра, от отношения длины периметра к площади кристалла. Температура [°C]: 20 (1) и 100 (2)

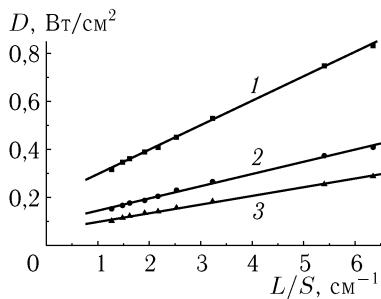


Рис. 5.17. Размерная зависимость плотности мощности, передаваемой на поверхность кристалла из ВЧ-разряда в кислороде при давлении 50 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 300 (1); 140 (2); 60 (3)

50 Па. Умножив обе части (5.11) на площадь кристалла, находим полную мощность, передаваемую на поверхность:

$$P = AS + BL. \quad (5.12)$$

Таким образом, зависимость полной мощности от площади образца должна быть линейной. На рис. 5.18 приведены полученные линейные зависимости  $P(S)$ . То, что при стремлении  $S$  к нулю величина  $P$  принимает конечное значение, связано с тем, что тепловой источник состоит из двух частей и при уменьшении площади стремится к нулю только та его часть, которая пропорциональна площади. Мощность, пропорциональная длине периметра, при  $S = 0$  не равна нулю. Дело в том, что при уменьшении одной из сторон прямоугольного кристалла ( $a \rightarrow 0$ ) его периметр стремится к минимальному значе-

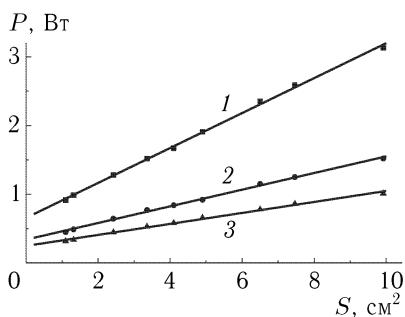


Рис. 5.18. Зависимость мощности, передаваемой кристаллу в ВЧ-разряде в кислороде при давлении 50 Па, от его площади. Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 300 (1); 140 (2); 60 (3)

нию, равному удвоенной длине второй стороны ( $L \rightarrow 2b$ ). Зависимость  $P(S)$  проходит через начало координат только тогда, когда образцы разного размера имеют квадратную форму; при этом при уменьшении размера образца к нулю стремятся как площадь, так и длина периметра.

Размерная зависимость коэффициента теплоотдачи является следствием зависимостей, показанных на рис. 5.16. Она оказывается линейной:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1(L/S). \quad (5.13)$$

Параметры  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$  определяются температурой и родом газа в разряде. Например, при вкладываемой в разряд мощности 140 Вт получены следующие эмпирические аппроксимации для серии калориметров в кислородном ( $T_g \approx 550$  К) и гелиевом ( $T_g \approx 400$  К) разрядах:  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4} + 1,1 \cdot 10^{-4}(L/S)$  и  $\alpha = 7,0 \cdot 10^{-4} + 3,4 \cdot 10^{-4}(L/S)$  соответственно. При остывании калориметров в холодном газе ( $300 \div 320$  К) после выключения разряда коэффициенты теплоотдачи имеют вид  $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-4} + 8,3 \cdot 10^{-5}(L/S)$  в  $O_2$  и  $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-4} + 2,8 \cdot 10^{-4}(L/S)$  в He. Переходя к представлению чисел Нуссельта в виде размерных зависимостей, получаем  $Nu \approx 0,6 + 0,6\Lambda$  в  $O_2$  (при  $P = 300$  Вт,  $T_g \approx 740$  К),  $Nu \approx 0,6 + 0,8\Lambda$  в  $O_2$  (при  $P = 60$  Вт,  $T_g \approx 450$  К),  $Nu \approx 0,6 + 0,5\Lambda$  в  $N_2$  (при  $P = 300$  Вт,  $T_g \approx 770$  К) и  $Nu \approx 0,4 + 0,4\Lambda$  в He (при  $P = 140$  Вт,  $T_g \approx 400$  К), где  $\Lambda = ab/(a + b)$ . Видно, что при  $\Lambda \rightarrow 0$  числа Нуссельта принимают значения в диапазоне  $0,4 \div 0,6$ , т. е. близки к числу, характеризующему теплообмен газа с цилиндром ( $Nu \approx 0,5$ ). Дело в том, что при  $\Lambda \rightarrow 0$  кристалл принимает форму, похожую на цилиндрическую. Предельный переход  $\Lambda \rightarrow \infty$  в данном случае рассматривать нельзя, поскольку в проведенных экспериментах одна из сторон кристалла имеет постоянную длину ( $a = 3,2$  см). При увеличении длины второй стороны характерный размер  $\Lambda$  не увеличивается бесконечно, а стремится к пределу  $\Lambda = a$ .

Таким образом, эксперименты по одновременному измерению температуры в двух точках стеклянной пластинки, а также по нахождению зависимости передаваемой мощности от размера и площади образца подтверждают возможность разделения интегрального теплового источника на две части. Существование двух тепловых источников, нагревающих плоскость и периметр плоского тонкого калориметра, связано со значительным отличием характерных размеров образца по трем координатным осям. Полная однородность теплового потока на поверхности возможна для образца конечных размеров, имеющего одинаковые размеры во всех направлениях, т. е. форму шара.

**Оценка параметров теплового пограничного слоя.** При уменьшении размеров калориметра уменьшается разность между температурой газа  $T_g$  за пределами теплового пограничного слоя и температурой газа  $T_1$  на границе кнудсеновского слоя; при этом  $T_1$  растёт. Если размер калориметра очень мал, возмущения в газе отсутствуют, т. е.

пограничного слоя нет. Экстраполяция к нулевой площади калориметра позволяет определить мощность, передаваемую из разряда в случае, когда градиент температуры и толщина пограничного слоя пренебрежимо малы и можно считать  $T_1 \approx T_g$ . Необходимо, однако, задать конечную, хоть и малую площадь калориметра, поскольку при уменьшении его размера плотность мощности растет, но имеет верхний предел, определяемый выражением

$$D = 0,25nva\gamma k(T_1 - T). \quad (5.14)$$

Для оценки в качестве такой площади примем площадь цилиндра с диаметром, равным длине свободного пробега частиц в газе. Мощность, передаваемую на эту поверхность, будем считать равной мощности, определяемой путем экстраполяции графика  $P(S)$  в точку  $S = 0$ . Оценив таким образом максимальную плотность мощности, находим коэффициенты аккомодации:  $\gamma = 0,4 \pm 0,04$  для He,  $\gamma = 0,6 \pm 0,1$  для  $N_2$  и  $O_2$ . Статистический разброс определяется по набору значений  $\gamma$  для разных уровней мощности, вкладываемой в разряд. Увеличение коэффициента аккомодации с увеличением массы налетающих частиц соответствует литературным данным [5.24, 5.25].

Оценим скачок температуры  $\Delta T$  на толщине кнудсеновского слоя вблизи кристалла большого размера (при минимальном значении  $L/S$ ). Сделаем это следующим образом. Рассмотрим выражение (5.14), в котором известны  $D$  и  $\gamma$ , но неизвестны параметры, зависящие от температуры газа на границе кнудсеновского слоя ( $n$  и  $v$ ) и сама температура газа  $T_1$ . Методом прогонки найдем температуру, при которой рассчитанное значение  $D$  совпадает с экспериментально измеренным. Для разряда в кислороде при комнатной температуре калориметра (в момент зажигания разряда) получаем  $\Delta T \approx 30$  К для  $T_g = 740$  К,  $\Delta T \approx 15$  К для  $T_g = 550$  К и  $\Delta T \approx 10$  К для  $T_g = 450$  К. Для разряда в азоте  $\Delta T \approx 40$  К для  $T_g = 760$  К.

Теперь толщину  $\Delta x$  пограничного слоя, в котором имеется градиент температуры, можно оценить, пользуясь следующим приближением:  $D = -\lambda(dT/dx) \approx \lambda(T_g - T_1)/\Delta x$ . Полученные значения  $\Delta x$  лежат в диапазоне  $1 \div 1,5$  см, т. е. близки к характерному размеру кристалла.

Аналогичные оценки проведены при разных температурах калориметра в разряде. При нагревании калориметра толщина пограничного слоя и коэффициенты аккомодации практически не изменяются (например, для разряда в азоте  $\gamma = 0,64$  при  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 0,62$  при  $T = 100^\circ\text{C}$  и  $\gamma = 0,6$  при  $T = 200^\circ\text{C}$ ), а градиент температуры в пограничном слое и температурный скачок в кнудсеновском слое уменьшаются.

Имея оценки перепадов температуры на толщине как пограничного, так и кнудсеновского слоев, находим соотношение тепловых сопротивлений этих слоев:  $R_1/R_2 = (\Delta T)_1/(\Delta T)_2$ . Тепловое сопротивление пограничного слоя составляет  $90 \div 95\%$  полного сопротивления цепи.

#### 5.4. Измерение температуры газа при импульсном нагреве

Рассмотрим быстроедействие контактного метода измерения температуры газа. От этой характеристики зависит возможность измерения  $T_g$  в импульсных разрядах. Если температура газа устанавливается намного быстрее, чем температура термозонда (это всегда выполняется в разрядах низкого давления), то кинетика нагревания термозонда имеет вид

$$T(t) = T_g - (T_g - T_0) \exp(-\alpha St/cm),$$

где  $T_g$  — температура газа за пределами теплового пограничного слоя;  $T_0$  — начальная температура термозонда;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $S$  — площадь поверхности;  $c$  — удельная теплоемкость;  $m$  — масса.

Возможны два способа определения  $T_g$ .

1. Измеряется установившаяся температура термозонда и с помощью уравнения баланса тепловых потоков находится температура газа (см. гл. 2). При этом время, необходимое для установления температуры термозонда, составляет не менее  $3\tau$ . Применение данного способа в импульсных разрядах возможно, если теплоемкость ( $cm$ ) термозонда мала. Трудности, возникающие при его использовании, обсуждались в гл. 2.

2. Регистрируется кинетика  $T(t)$  нагревания термозонда в разряде. Затем строится зависимость скорости нагревания от температуры термозонда. Значение  $T$ , при котором выполняется условие  $dT/dt = 0$ , равно искомой температуре газа. Время измерения может быть меньше, чем в предыдущем случае, поскольку построить температурную

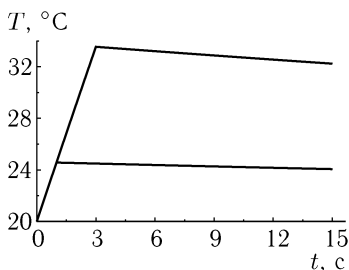


Рис. 5.19. Вычисленная кинетика изменения температуры монокремнистого термозонда Si при зажигании разряда в кислороде на 1 и 3 с. Температура газа в разряде —  $400^\circ\text{C}$ . Постоянная времени нагревания  $\tau \approx 83$  с, остывания  $\tau \approx 118$  с

зависимость скорости нагрева можно, зарегистрировав кинетику нагрева за время, малое по сравнению с  $\tau$ .

На рис. 5.19 приведена рассчитанная кинетика нагревания монокристалла кремния в кислородном разряде, который зажигается на 1 и 3 с, а также его остывания после выключения разряда. Температура газа в разряде  $T_g = 400^\circ\text{C}$ . Постоянная времени нагревания  $\tau \approx 83$  с, остывания  $\tau \approx 118$  с. По начальному участку зависимости  $T(t)$  (при  $t \ll \tau$ ), на котором скорость нагревания термозонда практически постоянна ( $dT/dt \approx \text{const}$ ), невозможно провести экстраполяцию на точку  $dT/dt = 0$  (она находится при бесконечной температуре). Гипотетическая возможность построения температур-

ной зависимости скорости нагрева и нахождения точки, в которой  $dT/dt = 0$ , имеется, но для этого требуется очень высокая точность определения температуры и очень высокая стабильность мощности, вкладываемой в разряд.

Следовательно, время измерения должно быть достаточным для того, чтобы проявилась линейная температурная зависимость скорости нагревания. Ясно, что точность экстраполяции тем выше, чем больше диапазон температур, в котором имеются данные о скорости нагрева. Поэтому необходимо применять термозонды наименьшей теплоемкости (с самыми малыми постоянными времени нагрева), которые за фиксированное время горения разряда нагреваются до более высокой температуры.

На рис. 5.20 приведены значения  $\tau$  для термозондов наименьшего, по-видимому, размера, из всех применяемых в настоящее время для контактного измерения температуры газа в разрядах и потоках. Это оптические волокна диаметром 0,3 мм и 0,1 мм. При высоких давлениях газа (в приближении континуального теплообмена) постоянная времени не зависит от давления и растет пропорционально квадрату диаметра термозонда. При низких давлениях (в приближении свободномолекулярного теплообмена) постоянная времени уменьшается с давлением и растет пропорционально диаметру.

Минимальное значение постоянной времени определяется приближением сплошной среды.

В импульсных разрядах, в которых процесс нагревания термозонда длится существенно меньше

1 с, практически невозможно построить участок температурной зависимости  $dT/dt$  и определить температуру газа. Дело в том, что время нагревания термозонда в разряде определяется не скоростью переноса тепла по толщине термозонда ( $\tau \sim L^2/\kappa$ , где  $L$  — характерный размер;  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности материала термозонда) и не скоростью переноса тепла в газе ( $\tau \sim R^2/\kappa_g$ , где  $R$  — характерный размер реактора;  $\kappa_g$  — коэффициент температуропроводности газа), а достаточно высоким тепловым сопротивлением пограничного слоя и теплоемкостью термозонда.

Для снижения сопротивления пограничного слоя необходимо уменьшить толщину этого слоя, уменьшая размеры термозонда.

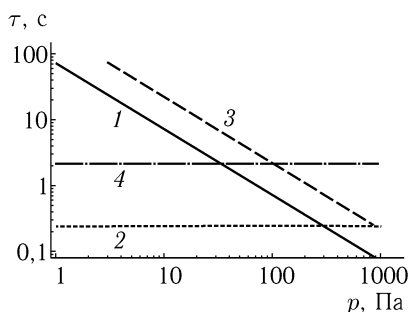


Рис. 5.20. Зависимость постоянной времени нагрева волоконно-оптического термозонда в разряде с температурой газа 700 К от давления. Диаметр волокна [мкм]: 100 (1, 2) и 300 (3, 4). Приближение свободномолекулярного (1, 3) и континуального (2, 4) теплообмена

Рассмотрим возможность уменьшить время нагревания путем снижения теплоемкости термозонда, изготовленного в виде диска из тонкой металлической фольги. На рис. 5.21 показана зависимость

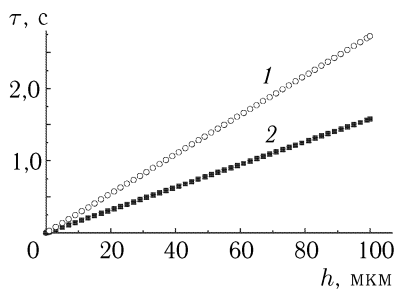


Рис. 5.21. Зависимость постоянной времени нагрева от толщины  $h$  термозонда (медная фольга в форме круга диаметром 2 мм). Температура газа [K]: 800 (1) и 1500 (2)

постоянной времени нагрева термозонда из медной фольги, имеющего форму круга диаметром 2 мм, от его толщины при разных температурах газа в кислородном разряде. Зависимость построена в предположении о континуальном режиме теплообмена; число Нуссельта принято равным двум (как для шара), хотя для фольги оно больше (градиенты температуры и тепловые потоки на периметре тонкого плоского термозонда существенно выше, чем над плоскостью). Видно, что даже при толщине порядка 10 мкм постоянная времени имеет достаточно большую величину — десятые доли секунды. В табл. 5.11 приведены значения  $\tau$  при очень малой толщине фольги.

Таблица 5.11. Постоянные времена нагревания термозонда из медной фольги диаметром 2 мм при малой толщине ( $h$ ) фольги

$h$ , мкм	0,1	0,3	1	3
$\tau$ , мс ( $T_g = 800$ K)	3	8	30	80
$\tau$ , мс ( $T_g = 1500$ K)	1,6	5	16	50

Технически можно изготовить миниатюрный термозонд (например, оптическое волокно диаметром 5 мкм или металлическую фольгу толщиной 3 мкм) с постоянной времени нагревания в разряде, составляющей десятки миллисекунд. Это, однако, не решает проблемы термометрии газа, поскольку для того, чтобы теплообмен происходил в квазистационарном режиме, постоянная времени нагрева термозонда должна быть намного больше времени установления параметров разряда. В разрядах низкого давления при небольших уровнях вкладываемой мощности (порядка десятков мВт/см<sup>3</sup>) и достаточно больших объемах реактора (порядка 10 дм<sup>3</sup>) температура газа не достигает установившегося значения, если время горения разряда существенно меньше 1 с. Поэтому как стационарный, так и нестационарный методы не позволяют решить задачу контактного измерения температуры газа в импульсном разряде в условиях, когда лимитирующей является диффузионная стадия теплопереноса.



**Измерительно-вычислительная оценка  $T_g$ .** Если в импульсном разряде невозможны ни измерение установившейся температуры термозонда, ни регистрация участка температурной зависимости  $dT/dt$ , то оценка температуры газа все же оказывается осуществимой, если удастся провести измерение повышения температуры термозонда  $\Delta T$  за известное время  $\Delta t$  (это время можно считать равным длительности импульса). Подобное измерение дает единственную точку температурной зависимости скорости нагревания. Далее необходимо каким-либо способом (например, на основе теоретической модели) оценить постоянную времени нагревания термозонда, т.е. задать наклон прямой, проходящей через полученную экспериментальную точку. После этого легко определить температуру, при которой  $dT/dt = 0$ .

Температуру газа можно найти с помощью построения прямой в плоскости время–температура, используя выражение  $\Delta T/\Delta t = (T_g - T_0)/\tau$ . Левая часть уравнения известна из эксперимента. Необходимо задать  $\tau$  и продолжить прямую с наклоном  $\Delta T/\Delta t$  из начала координат до момента  $t = \tau$ . Температура в этой точке и равна температуре газа. В основе подобной оценки по-прежнему лежит предположение о квазистационарном характере нагревания термозонда: скорость нагрева определяется только мгновенной температурой поверхности. Если температура газа изменяется в течение всего времени измерения, найденное таким образом значение  $T_g$  является усредненным по времени.

На рис. 5.22 показан графический способ определения температуры газа по измеренному значению  $\Delta T/\Delta t$  и вычисленному значению  $\tau$ . Систематическая погрешность рассмотренного способа нахождения  $T_g$ , вероятно, сравнительно велика, однако при решении некоторых диагностических задач, в которых необходимы не столько точные значения, сколько относительные величины (например, при изменении мощности, вкладываемой в разряд), подобная погрешность бывает допустима.

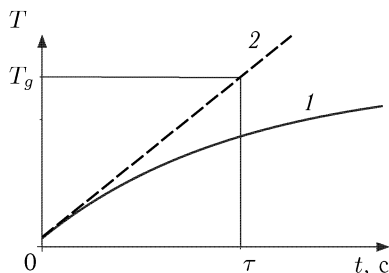


Рис. 5.22. Временная зависимость  $T(t)$  нагревания термозонда (1) и экстраполяция ее начального наклона (2). С помощью прямой (2) по вычисленному значению  $\tau$  определяется температура газа  $T_g$

## Глава 6

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Некоторые процессы превращения частиц и энергии, имеющие низкую вероятность в объеме разряда, с существенно большей скоростью происходят на поверхности твердых тел. К таким процессам относятся рекомбинация атомов (в разряде в молекулярном газе) и дезактивация возбужденных состояний частиц. В обоих случаях выделяется энергия, которая частично или полностью передается твердому телу. Способность поверхности стимулировать релаксацию возбужденных состояний частиц, не вступая с ними в химическую реакцию, обозначается термином «каталитическая активность». В настоящей главе будут рассмотрены экспериментальные условия, в которых интенсивность теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью увеличивается за счет передачи твердому телу энергии внутренних степеней свободы налетающих частиц, а также особенности теплового источника, обусловленного тепловыделением при релаксации возбужденных уровней. Возможность выделения вклада каталитических процессов в теплообмен плазмы с поверхностью состоит в том, чтобы сначала создать условия, в которых этот механизм действует, а затем изменить условия таким образом, чтобы его роль стала пренебрежимо малой. Все остальные тепловые источники и стоки должны оставаться неизменными или их изменение должно быть известным. Разновидностью метода сканирующей калориметрии в разряде, направленной на нахождение тепловой мощности, выделяемой в каталитических процессах, является дифференциальная сканирующая калориметрия. Будем считать присутствие теплового источника и механизма теплообмена доказанным в случае, когда удастся определить основные характерные признаки, достоверно отличающие его от других механизмов.

### **6.1. Тепловыделение на поверхности, очищенной от адсорбированной воды**

Известно, что адсорбция водяных паров на твердой поверхности приводит к резкому уменьшению скорости, с которой происходит релаксация энергии внутренних степеней свободы частиц [6.1, 6.2]. На-

пример, вероятность дезактивации синглетного кислорода на поверхности золота, покрытой слоем адсорбированных паров воды, уменьшается в 20 раз по сравнению с поверхностью, с которой адсорбированный слой удален прогревом (при 500 °С в течение 30 мин) [6.3]. По этой причине контроль состояния поверхности является одной из основных задач при изучении ее взаимодействия с плазмой.

В экспериментах со сканирующими калориметрами кристалл вносится в реактор из лабораторной атмосферы; при этом на его поверхности может находиться 10–50 монослоев адсорбированной воды [6.4]. После помещения калориметра на держатель происходит откачка реактора. В результате газ охлаждается и водяные пары конденсируются как в объеме реактора (это визуально наблюдается по рассеянию лазерного пучка образовавшимся туманом), так и на всех поверхностях, включая поверхность образца. Если на теплообмен посредством молекулярной теплопроводности в континуальном режиме водяные пары на поверхности влияния не оказывают (см. гл. 5), то для изучения тепловыделения в каталитических процессах необходимо уметь удалять адсорбированную воду с поверхности калориметра.

**Очистка поверхности в разряде.** Нередко считают [6.5, 6.6], что обработка в газовом разряде приводит к усилению каталитических свойств поверхности, что проявляется в увеличении вероятности рекомбинации атомов азота ( $N + N + M \rightarrow N_2 + M$ , где  $M$  — поверхность) и кислорода ( $O + O + M \rightarrow O_2 + M$ ). Время релаксации каталитических свойств поверхности после выключения разряда составляет десятки минут.

Эксперимент, с помощью которого была проведена проверка влияния разряда на каталитическую активность поверхности, включает следующие процедуры: а) кристалл вносится в реактор из лабораторной атмосферы; б) зажигается разряд, регистрируется кинетика нагрева до температуры 300 ÷ 330 °С; в) разряд выключается, калориметр остывает в холодном газе в реакторе до температур, меньших 100 °С, без выноса в атмосферу; г) вновь зажигается разряд, регистрируется кинетика нагрева до  $T \approx 300$  °С; д) сравниваются зависимости  $D(T)$ , полученные в первом включении разряда (т. е. для заведомо неочищенной поверхности) и втором включении (после 2 ÷ 3 мин пребывания в разряде и нагрева). Если в первом включении разряда происходит очистка поверхности, а при остывании в течение нескольких минут ее каталитические свойства сохраняются, то во втором включении теплообмен должен быть более интенсивным из-за рекомбинации атомов на поверхности.

Эксперименты проводились при двух уровнях мощности, вкладываемой в разряд (140 и 280 Вт). В обоих случаях зависимости  $T(t)$  в первом и втором включениях практически совпадают друг с другом. Время, за которое калориметр в разряде при мощности 280 Вт нагревается от 119 °С до 293 °С, составляет 83,8 с в первом и 81,4 с во втором включении разряда, т. е. уменьшается на 3%. На рис. 6.1 показаны тем-

пературные зависимости скорости нагревания калориметра в первом и втором включении разряда в кислороде при вкладываемой мощности 280 Вт. Они практически совпадают друг с другом, хотя во втором включении скорость нагревания на очень небольшую величину

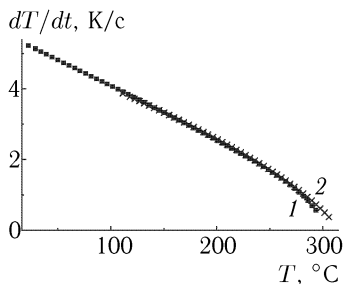


Рис. 6.1. Температурная зависимость скорости нагревания кристалла кремния в первом (1) и втором (2) включениях ВЧ-разряда в кислороде. Между двумя включениями кристалл находился в реакторе при давлении кислорода 50 Па

выше, чем в первом. Различие в плотности мощности, нагревающей калориметр во втором и первом включении, равно  $\Delta D = cph[(dT/dt)_2 - (dT/dt)_1]$ . Среднее значение по всем точкам в интервале  $110 \div 280^\circ\text{C}$  по порядку величины составляет  $1 \text{ мВт/см}^2$ . Столь малое увеличение мощности не является подтверждением того, что кратковременная очистка в разряде усиливает каталитическую активность поверхности.

Имеется свидетельство того, что за короткое время пребывания кристалла в разряде происходит заметное изменение поверхностных свойств: увеличивается поверхностная энергия, что проявляется в увеличении гидрофильности (смачиваемости) поверхности [6.7]. Однако этот эффект можно объяснить удалением с поверхности кристалла адсор-

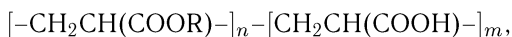
бированных углеводородных молекул, имеющих гидрофобные свойства. Кратковременное (в течение двух–трех минут) воздействие плазмы ВЧ-разряда на поверхность кристаллов позволяет удалить адсорбированные слои углеводородов, но адсорбированная вода с поверхности Si не удаляется ни при кратковременном нагревании до  $300 \div 400^\circ\text{C}$  [6.8], ни при кратковременном (3 ÷ 5 мин) воздействии разряда.

**Пленки Ленгмюра–Блоджетт.** Для очистки поверхности от адсорбированной воды были применены мономолекулярные полимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт [6.9, 6.10]. Поверхностно-активные (мылоподобные) пленки препятствуют адсорбции воды на поверхности кремния и быстро удаляются с нее после зажигания разряда.

Эксперимент заключается в сравнении кинетики нагревания двух кристаллов Si одинакового размера, но с разными свойствами поверхности, и обнаружении действия дополнительного теплового источника на поверхности, с которой удален слой адсорбированной воды. Различие в свойствах поверхности должно приводить к тому, что на кристалле, с которого удален адсорбированный слой, будет происходить дезактивация возбужденных состояний частиц, а на втором кристалле, поверхность которого покрыта слоем адсорбированной воды, этого процесса происходить не будет.

Мономолекулярная полимерная пленка с поверхностно-активными свойствами наносится на обе поверхности кристалла методом

Ленгмюра–Блуджетт [6.11]: монокристалл погружается по нормали к поверхности в ванну с водой, на поверхности которой в сжатом состоянии (при поверхностном давлении 30 дин/см) находится полимерный слой, гидрофильные группы которого погружены в воду, а гидрофобные радикалы, связанные силами Ван-дер-Ваальса, располагаются над поверхностью. Полимер растворяется в метилэтилкетоне до концентрации около 1 мг/мл и из этого раствора наносится на поверхность воды в ванне. Монослои на поверхности воды обладают высокой прочностью, стабильностью и легко переносятся на подложку, образуя пленки хорошего качества. Давление коллапса (разрушения) монослоя на поверхности воды составляет 40 дин/см, удельная площадь (в расчете на одну линейную группу) равняется 0,34 нм<sup>2</sup>. Пленка представляет собой сополимер акриловой кислоты и ее фторированного эфира общей формулы [6.12, 6.13]



где  $R = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ , а  $n : m = 1$ .

После нанесения пленка ориентирована таким образом, что гидрофобные фторуглеродные радикалы ( $-\text{CF}_3$ ) располагаются на поверхности кристалла, вытесняя адсорбированную воду на внешнюю поверхность, содержащую гидрофильные кислотные группы ( $-\text{COOH}$ ). Поверхностная плотность линейных фторированных групп ( $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ ), присоединенных эфирными связями к основной акрилатной цепи полимера, составляет примерно  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Толщина монослойной пленки, измеренная с помощью эллипсометра ЛЭФ-ЗМ на длине волны 633 нм, равна 2 нм. По данным спектрофотометрии пленок, состоящих из 30 и 60 монослоев, толщина одного монослоя составляет примерно 3 нм.

Кристалл с пленкой на поверхности помещается в реактор; регистрируется кинетика нагревания в разряде. После выключения разряда образец в реакторе остывает вначале в потоке плазмообразующего газа, потом в атмосфере. При этом на поверхности калориметра происходит адсорбция водяных паров. Затем реактор откачивается, вновь зажигается разряд и регистрируется температурная кинетика того же образца без пленки (теперь он выполняет роль образца сравнения). Зависимости  $T(t)$  для образцов с пленкой и после ее удаления (во втором включении разряда) проявляют заметные отличия, которые устойчиво воспроизводятся: скорость нагревания и температура калориметра с пленкой выше, чем калориметра сравнения. Во всех последующих включениях разряда (третьем, четвертом) зависимости  $T(t)$  для образца сравнения совпадают. Тепловой эффект плазмохимического травления полимерной пленки в проведенном эксперименте пренебрежимо мал из-за малой (примерно  $2 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>) массы последней. Согласно оценке выделившаяся в ходе химической реакции энергия составляет менее 10 мДж/см<sup>2</sup>, что соответствует увеличению температуры кристалла всего на 0,1 °С. Кроме того, тепловыделение химической ре-

акции происходит во время удаления пленки ( $t \leq 5 \div 15$  с), когда быстрее нагревается не калориметр с пленкой, а калориметр сравнения.

На рис. 6.2 приведены зависимости  $T(t)$  для одного калориметра ( $2 \times 2$  см<sup>2</sup>;  $h = 0,38$  мм) в двух последовательных включениях (с пленкой и без нее) в кислородной плазме. На рисунках 6.3 и 6.4 показаны

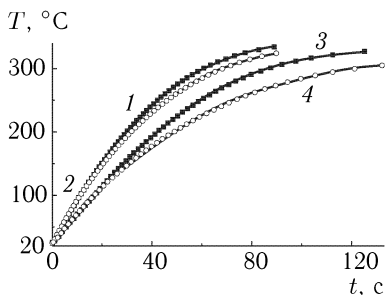


Рис. 6.2. Зависимость температуры калориметра от времени после зажигания разряда в кислороде. Вкладываемая мощность [Вт]: 300 (1, 2) и 200 (3, 4). Кристалл с нанесенной на обе поверхности пленкой Ленгмюра-Блоджетт толщиной 2 нм (1, 3) и без пленки (2, 4). Размер кристалла —  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>; толщина — 0,37 мм

зависимости  $\Delta T = T_1(t) - T_2(t)$  для разрядов в кислороде и азоте, где  $T_1$  — температура активного калориметра (с пленкой);  $T_2$  — температура инертного калориметра (образца сравнения). Разность температур в кислородной плазме существенно выше, чем в азотной.

Производная  $d(\Delta T)/dt$  пропорциональна разности тепловых мощностей, нагревающих активный и инертный калориметры. Однако считать величину  $P = cm[d(\Delta T)/dt]$  мощностью искомого дополнительного теплового источника нельзя. Дело в том, что в каждый момент времени кристаллы имеют разные температуры; в результате любой тепловой источник (или сток), зависящий от мгновенной температуры поверхности, вносит неодинаковые вклады в нагрев (или охлаждение) этих кристаллов. Чтобы учесть в вычислениях различие температур и мощностей, необходимо проводить сравнение не в одни и те же

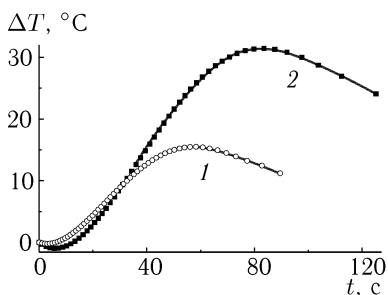


Рис. 6.3. Разность температур образца с ленгмюровской пленкой и образца сравнения в кислородной плазме при вкладываемой мощности 300 Вт (1) и 200 Вт (2)

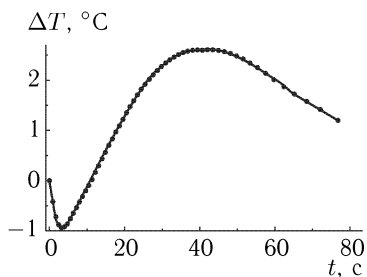


Рис. 6.4. Разность температур образца с ленгмюровской пленкой и образца сравнения в азотной плазме при вкладываемой мощности 300 Вт

моменты времени, а при одних и тех же температурах активного и инертного калориметров. Поэтому для изучения тепловыделения в каталитических процессах информативным является представление данных в виде температурных зависимостей скорости нагревания или мощности, передаваемой на поверхность.

На начальной стадии нагрева в кислородной плазме имеется участок, на котором  $\Delta T < 0$ . Его длительность соответствует времени удаления пленки с поверхности. Наличие максимума и последующее уменьшение  $\Delta T$  на всех графиках может быть обусловлено следующими причинами: а) радиационным теплоотводом от более нагретого калориметра при  $T \geq 250^\circ\text{C}$  (роль теплового излучения становится существенной даже при небольших значениях  $\Delta T$  из-за сильной (аррениусовой) температурной зависимости мощности радиационного теплоотвода; см. гл. 3); б) очисткой поверхности образца сравнения в разряде при достижении температур  $T \geq 250^\circ\text{C}$  (при этом свойства поверхностей обоих кристаллов приближаются друг к другу). Выбор в пользу одного из предположений можно сделать, построив температурные зависимости скорости нагревания обоих калориметров (рис. 6.5). Видно, что при  $T \leq 250^\circ\text{C}$  они идут параллельно друг другу, а при  $T \geq 250^\circ\text{C}$

$dT/dt$ , К/с

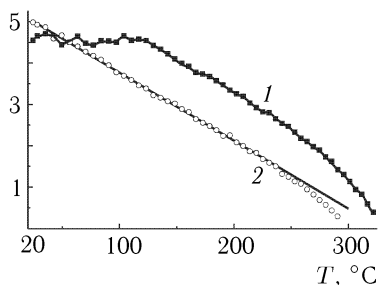


Рис. 6.5. Температурные зависимости скорости нагревания калориметра с ленгмюровской пленкой (1) и калориметра сравнения (2) в кислородной плазме. Вкладываемая мощность — 200 Вт. Прямая  $dT/dt = 5,41 - 0,0164T(^\circ\text{C})$  является эмпирической аппроксимацией, построенной по точкам при  $T \leq 200^\circ\text{C}$

для обоих калориметров начинается отклонение вниз от линейной зависимости, быстро увеличивающееся с температурой. Это позволяет утверждать, что основную роль в уменьшении разности температур играет радиационный теплоотвод от более нагретого активного калориметра. Если бы заметную роль играла очистка поверхности образца сравнения, наблюдалось бы отклонение температурной зависимости скорости его нагревания вверх от линейной. Приблизительно горизонтальный участок кривой 1 соответствует удалению ленгмюровской пленки с поверхности. Скорость ее удаления в центре меньше скорости удаления вблизи периметра образца, поэтому уменьшение скорости нагревания теплопроводным механизмом при увеличении температуры почти точно компенсируется увеличением скорости нагревания за счет гетерогенных процессов до тех пор, пока пленка не удалена полностью. После удаления пленки релаксация энергии возбужденных частиц происходит на поверхности кристалла более эффективно, что

проявляется в более высокой мощности  $D = cph(dT/dt)$ , передаваемой калориметру, по сравнению с образцом сравнения. Разность мощностей  $D_c = D_1 - D_2$  (где индексом 1 обозначен активный, а индексом 2 — инертный калориметр) и является искомым тепловым источником.

На рис. 6.6 приведены зависимости  $D_1(T)$  и  $D_2(T)$  для калориметра размером  $2 \times 2 \text{ см}^2$  в кислородной плазме в диапазоне температур калориметра  $90 \div 320^\circ\text{C}$  при вкладываемой в разряд мощности 300 Вт. После учета мощности радиационных тепловых потерь калориметра (найденных по кинетике остывания после выключения разряда) получены практически линейные температурные зависимости, показанные сплошными линиями. Определив мощность каталитического тепловыделения  $D_c$  через каждые  $10^\circ\text{C}$ , находим среднее значение  $D_c = 40 \pm 5 \text{ мВт/см}^2$ . По аналогичным зависимостям  $D_1(T)$  и  $D_2(T)$  при вкладываемой мощности 200 Вт получено значение  $D_c = 42 \pm 6 \text{ мВт/см}^2$ . Таким образом, мощность теплового источника, обусловленного каталитическим тепловыделением на очищенной от воды поверхности монокристалла Si, не зависит ни от температуры поверхности, ни от мощности, вкладываемой в разряд.

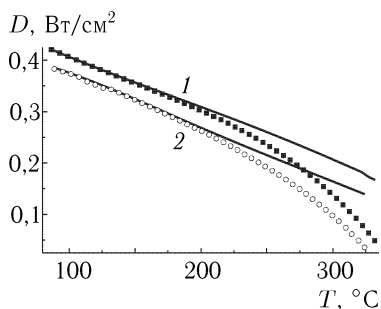


Рис. 6.6. Температурная зависимость мощности, передаваемой активному (1) и инертному (2) калориметру в кислородной плазме при вкладываемой мощности 300 Вт. Сплошными линиями показаны зависимости  $D(T)$ , построенные с учетом тепловых потерь калориметра (добавлена мощность радиационного теплоотвода)

При вкладываемой в кислородный разряд ВЧ-мощности 300 Вт для серии из четырех калориметров разного размера ( $2 \times 2$ ;  $1,6 \times 2$ ;  $1,2 \times 2$  и  $0,8 \times 2 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,36 \text{ мм}$ ) в диапазоне температур  $100 \div 300^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$  получены (в порядке уменьшения размера) следующие значения  $D$  [мВт/см<sup>2</sup>]:  $34 \pm 4$ ;  $44 \pm 7$ ;  $38 \pm 5$  и  $38 \pm 7$ . Среднее значение по четырем образцам равно  $38 \pm 4 \text{ мВт/см}^2$ . При вкладываемой мощности 200 Вт среднее значение по четырем образцам тех же размеров не изменилось и составило  $39 \pm 7 \text{ мВт/см}^2$ .

Скорость тепловыделения на поверхности определяется потоком частиц и энергией, передаваемой каждой из них твердому телу:  $D_c = kn_s\varepsilon$ , где  $n_s$  — концентрация энергоемких частиц вблизи поверхности;  $k$  [см/с] — скорость переноса энергии  $\varepsilon$  на поверхность отдельной частицей. С другой стороны, скорость тепловыделения можно представить в виде диффузионного потока частиц в пограничном слое:  $D_c \approx (a\varepsilon/h)(n_0 - n_s)$ , где  $a$  [см<sup>2</sup>/с] — коэффициент диффузии;  $h$  — толщина пограничного слоя;  $n_0$  — концентрация энергоемких частиц



за пределами пограничного слоя. Приравняв эти выражения, исключаем из них величину  $n_s$ :

$$D_c \approx n_0[(h/a) + (1/k)]. \quad (6.1)$$

При  $h/a \gg k^{-1}$  скорость теплопереноса ограничена диффузией частиц, при  $k^{-1} \gg h/a$  — процессом поверхностной релаксации энергии. Уменьшение толщины слоя  $h$  позволяет определить влияние переноса частиц через пограничный слой на скорость теплообмена. В случае диффузионных ограничений теплопереноса при переходе от наибольшего калориметра к наименьшему значение  $D_c$  должно увеличиваться в 1,75 раза.

Таким образом, мощность теплового источника ограничена не диффузионной стадией теплообмена (в этом случае наблюдалась бы размерная зависимость мощности), а кинетической стадией, т. е. скоростью релаксационных процессов на поверхности.

Различия в свойствах поверхностей активного и инертного калориметров проявляются только в разряде. При остывании в холодном газе после выключения разряда скорости теплоотвода одинаковы; при этом  $D_1 - D_2 = 0$ . Последнее позволяет сделать вывод о том, что за дополнительное тепловыделение ответственны возбужденные частицы. Вклад заряженных частиц пренебрежимо мал из-за низкой степени ионизации газа.

На рис. 6.7 показаны температурные зависимости  $D_1(T)$  и  $D_2(T)$  для кремниевого калориметра ( $2 \times 2 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,39 \text{ мм}$ ) в азотной плазме при мощности 300 Вт. Эти зависимости практически совпадают. Мощность теплового источника, связанного с поверхностной релаксацией возбужденных состояний, в азотном разряде примерно на порядок ниже, чем в кислородном: по двадцати точкам, отстоящим друг от друга на  $10^\circ\text{C}$ , получено значение мощности  $D_c = 4 \pm 1 \text{ мВт/см}^2$ . Как и в кислородном разряде, здесь отсутствует зависимость мощности от температуры поверхности. По трем образцам разного размера найдено среднее значение  $D_c = 4 \pm 2 \text{ мВт/см}^2$  (серия включала, как и в предыдущем случае, четыре образца, но для одного из них из-за небольшого изменения мощности генератора оказалось  $D_c < 0$ ; это значение было отброшено). В другой серии измерений [6.14] с такими же пленками Ленгмюра–Блоджетт были получены значения  $D_c = 40 \pm 10 \text{ мВт/см}^2$  в кислородной и  $D_c = 7 \pm 2 \text{ мВт/см}^2$  в азотной плазме.

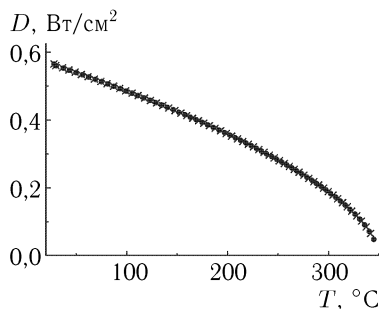


Рис. 6.7. Совпадение температурных зависимостей  $D_1(T)$  и  $D_2(T)$  для кремниевого калориметра ( $2 \times 2 \text{ см}^2$ ;  $h = 0,39 \text{ мм}$ ) в азотной плазме при давлении 50 Па и вкладываемой мощности 300 Вт

Основная причина погрешностей связана с недостаточной стабильностью мощности, вкладываемой в разряд. Искомая малая разность двух больших величин может надежно воспроизводиться лишь тогда, когда базовая линия  $D_2(T)$  стабильна в последовательных включениях разряда. Если мощность изменяется во времени при горении разряда или от включения к включению, измерения в дифференциальном режиме затруднены. В таких случаях надежнее помещать два калориметра (активный и инертный) в реактор одновременно, а не последовательно.

Таким образом, экспериментами при разных уровнях мощности, вкладываемой в разряд, а также с применением калориметров разного размера установлено, что исследуемый тепловой источник  $D_c$  характеризуется следующими признаками: а) действие проявляется на поверхности, очищенной от адсорбированных паров воды; б) отсутствует зависимость передаваемой мощности от температуры поверхности; в) мощность, передаваемая на поверхность, не зависит от мощности, вкладываемой в разряд; г) плотность мощности не зависит от размера кристалла; д) имеется существенное (на порядок) отличие передаваемой мощности для разрядов в разных газах.

Для сравнения приведем признаки, которыми характеризуется тепловой источник  $D_2$ : а) плотность мощности одинакова на любой поверхности; б) передаваемая мощность линейно падает с температурой поверхности; в) плотность мощности уменьшается при увеличении размера калориметра (т.е. скорость теплообмена ограничена диффузионной стадией); г) передаваемая мощность растет с вкладываемой мощностью быстрее, чем по линейному закону. Признаки двух тепловых источников отчетливо различаются.

Особенности теплового источника, обусловленного гетерогенными процессами дезактивации, позволяют сделать следующие заключения о кинетике и механизме процесса: а) мощность, передаваемая на поверхность, ограничена кинетической стадией, т.е. скоростью элементарных процессов на поверхности (это следует из отсутствия зависимости  $D_c$  от размера калориметра); б) реакция имеет нулевой порядок по концентрации возбужденных частиц (это следует из отсутствия зависимости  $D_c$  от мощности, вкладываемой в разряд); в) энергия активации процесса тепловыделения близка к нулю (это следует из отсутствия зависимости  $D_c$  от температуры поверхности). Мощность теплового источника определяется концентрацией активных центров на поверхности калориметра, на которых адсорбируются частицы и происходит релаксация энергии возбужденных состояний.

Таким образом, проведено детектирование теплового источника, обусловленного процессами релаксации энергии внутренних степеней свободы частиц при их столкновении с поверхностью. Задача идентификации частиц и возбужденных состояний, ответственных за теплоперенос, не может быть решена с помощью одних лишь тепловых измерений. Наиболее вероятным представляется механизм тепловыделения

при рекомбинации атомов, поскольку для вероятности гетерогенной рекомбинации атомов О и N на поверхности  $\text{SiO}_2$  (слой естественного окисла на поверхности монокристалла Si) температурные зависимости в широком температурном диапазоне (например, для атомов азота и кислорода — в диапазоне  $300 \div 1300$  К [6.15]) отсутствуют, что и проявляется в эксперименте. Деактивация возбужденных состояний молекул характеризуется ненулевой энергией активации [6.3]. Последнее должно приводить к увеличению  $D_c$  с температурой, чего в эксперименте не наблюдается. Например, вероятность деактивации синглетного кислорода на поверхности кварца при повышении температуры в диапазоне  $373 \div 550$  К возрастает в 7 раз, тогда как в описанном выше эксперименте с лангмюровскими пленками, нанесенными поверх пленки естественного окисла на поверхности кремния, повышения скорости нагрева не обнаружено. Поэтому можно считать, что синглетный кислород не является частицей, ответственной за основное тепловыделение.

## 6.2. Тепловыделение на поверхности металлов

**Пленка платины в кислородном разряде.** Рассмотрим случай, когда каталитически активная поверхность калориметра получена путем нанесения на него методом магнетронного распыления тонкой (толщиной 0,2 мкм) пленки платины. Поверхность второго (опорного, каталитически инертного) калориметра покрыта пленкой естественного окисла толщиной  $\sim 5 \div 10$  нм.

На рис. 6.8 приведены зависимости  $T(t)$  при нагревании инертного и активного калориметров в разряде при двух уровнях вкладываемой мощности [6.16]. Видно, что в обоих случаях калориметр с платиновой пленкой нагревается с большей скоростью, несмотря на то, что его масса на 12% больше (толщина активного калориметра — 0,9 мм, тогда как инертного — 0,8 мм).

Проведен контрольный эксперимент с нагреванием калориметра, на поверхность которого нанесена тонкая алюминиевая пленка (толщиной 0,2 мкм). Зависимости  $T(t)$  для калориметра с алюминиевой

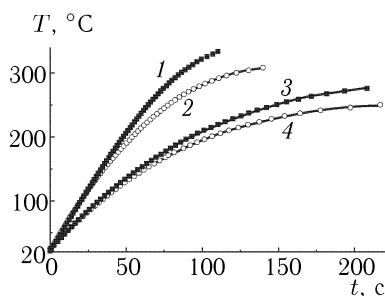


Рис. 6.8. Зависимость от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 50 Па температуры активного калориметра размером  $2,8 \times 1,5$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,9 мм, на одну из поверхностей которого нанесена пленка платины (1, 3); а также инертного калориметра размером  $2,8 \times 1,5$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,8 мм (2, 4). Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 280 (1, 2) и 140 (3, 4)

пленкой и опорного калориметра совпадают. Таким образом, дополнительное тепловыделение на поверхности платины связано с ее каталитическими свойствами, т. е. способностью существенно увеличивать скорости ряда элементарных процессов. Подобное тепловыделение может быть вызвано как рекомбинацией атомов кислорода, так и дезактивацией возбужденных синглетных уровней молекулярного кислорода  $b^1\Sigma_g^+$  (потенциал возбуждения  $\varepsilon \approx 1,6$  эВ; радиационное время жизни  $\tau \approx 10$  с) и  $a^1\Delta_g$  ( $\varepsilon \approx 1$  эВ;  $\tau \approx 4 \cdot 10^3$  с) на активной поверхности. В разряде зарегистрированы спектры излучения как атомарного, так и синглетного кислорода. Доля энергии, передаваемой возбужденной частицей твердому телу, чаще всего неизвестна (считается, что при взаимодействии синглетного кислорода с платиной она близка к единице [6.17]). Платина в кислородной плазме окисляется с образованием летучих соединений [6.18]. Однако в данном случае скорость окисления пленки Pt пренебрежимо мала, что установлено взвешиванием образца на аналитических весах с погрешностью, не превышающей 0,1 мг. Поэтому тепловыделение, связанное с химической реакцией на поверхности платины, практически отсутствует.

Кроме того, для обоих калориметров была зарегистрирована зависимость  $T(t)$  при их остывании после выключения разряда. Кинетика остывания позволяет определить потери мощности за счет радиационного теплоотвода от каждого калориметра. В рассматриваемом случае это необходимо, поскольку излучательные свойства калориметров различны из-за разной толщины кристаллов и присутствия на одном из них металлической пленки.

Уравнения сохранения энергии для активного и инертного калориметров имеют вид

$$D_1 \equiv c\rho h(dT/dt)_1 = 2\alpha(T_g - T) + D_H - (D_E)_1, \quad (6.2)$$

$$D_2 \equiv c\rho h(dT/dt)_2 = 2\alpha(T_g - T) - (D_E)_2, \quad (6.3)$$

где  $c$ ,  $\rho$  и  $h$  — удельная теплоемкость; плотность и толщина монокристалла;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $T_g$  — температура нейтрального газа за пределами теплового пограничного слоя; слагаемые  $D_H$  и  $D_E$  связаны с тепловыделением при дезактивации возбужденных состояний и радиационным теплоотводом соответственно.

Первые слагаемые в правых частях (6.2) и (6.3) описывают тепловой поток, обусловленный теплопроводностью нейтрального газа и релаксацией поступательных и вращательных степеней свободы частиц при столкновении с поверхностью. Температура нейтрального газа в разряде, коэффициент теплоотдачи и постоянная времени нагрева определяются по кинетике нагревания инертного калориметра. Температура газа равна  $310^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 140$  Вт и  $470^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 280$  Вт. Коэффициент теплоотдачи составляет  $6,4 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К при  $P_0 = 140$  Вт и  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К при  $P_0 = 280$  Вт. Характерное время

нагревания инертного калориметра  $\tau = c\rho h/2\alpha$ ; при нагревании в разряде  $\tau \approx 110$  с при  $P_0 = 140$  Вт и  $\tau \approx 105$  с при  $P_0 = 280$  Вт.

Температурные зависимости мощности, передаваемой из разряда на поверхность инертного и активного калориметров, приведены на рис. 6.9. При учете тепловых потерь на излучение обе зависимости  $D(T)$  являются практически линейными. При экстраполяции прямых до пересечения с осью абсцисс получаем для инертного калориметра  $T \approx 470^\circ\text{C}$  (это температура  $T_g$  нейтрального газа в разряде), а для активного  $T \approx 1540^\circ\text{C}$  (фиктивная температура, которая может принимать любое значение  $T \geq T_g$ , включая бесконечное, и даже отрицательные значения в случае развития неустойчивости). Теперь можно найти разность  $D_H(T)$  между ними, представляющую собой искомый тепловой источник, связанный с тепловыделением на каталитически активной поверхности. Температурные зависимости  $D_H(T)$  спрямляются в аррениусовых координатах (рис. 6.10). Мощность, передаваемая калориметру при релаксации возбужденных состояний на поверхности, растет с мощностью, вкладываемой в разряд. Методом наименьших квадратов определены параметры аррениусовой температурной зависимости  $D_H = (D_H)_0 \exp(-\Delta E_H/kT)$ , характеризующей кинетику каталитического тепловыделения на поверхности:

$$D_H[\text{Вт}/\text{см}^2] \approx 1,5 \exp(-888/T) \text{ при } P_0 = 280 \text{ Вт,}$$

$$D_H[\text{Вт}/\text{см}^2] \approx 0,5 \exp(-845/T) \text{ при } P_0 = 140 \text{ Вт.}$$

Энергии активации в приведенных выражениях практически одинаковы:  $\Delta E_H \approx 0,076$  эВ при  $P_0 = 280$  Вт и  $\delta E_H \approx 0,073$  эВ при

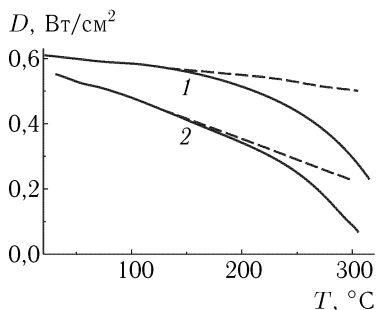


Рис. 6.9. Температурная зависимость мощности, передаваемой активному (1) и инертному (2) калориметру в кислородном ВЧ-разряде при давлении 50 Па и мощности 280 Вт, без учета тепловых потерь (сплошные линии) и с их учетом (пунктир)

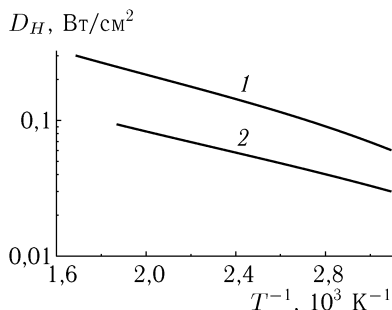


Рис. 6.10. Температурная зависимость мощности каталитического тепловыделения на поверхности платины в кислородном ВЧ-разряде при вкладываемой мощности [Вт]: 280 (1) и 140 (2). Наклон соответствует энергиям активации 0,076 эВ (1) и 0,073 эВ (2)

$P_0 = 140$  Вт. Погрешность составляет  $\pm 0,01$  эВ. Столь малые энергии активации означают, что для релаксации возбужденных состояний не требуется высокой температуры активной поверхности; процесс может эффективно протекать и при достаточно низких температурах (например, 300 К). Именно в этом проявляются каталитические свойства платины: она существенно понижает энергию активации и увеличивает вероятность протекания элементарных процессов. На поверхности  $\text{SiO}_2$  те же процессы идут с низкой скоростью, а для ее увеличения необходимо нагревание до очень высоких температур [6.3]. Небольшой рост энергии активации при увеличении вкладываемой мощности может быть кажущимся вследствие дополнительного нагрева газа в пограничном слое и увеличения коэффициента теплоотдачи.

Представление температурных зависимостей в аррениусовых координатах имеет смысл только в том случае, когда каталитическое тепловыделение ограничено скоростью релаксационных процессов на поверхности (кинетические ограничения теплообмена). При этом концентрация энергоемких частиц вблизи поверхности мало отличается от их концентрации в объеме разряда. Самая медленная стадия теплообмена связана с одним из элементарных процессов на поверхности (адсорбция, реакция, десорбция), протекание которого носит активационный характер (т. е. идет с преодолением энергетического барьера  $\Delta E_H$ ) и характеризуется низкой вероятностью.

Возможен и еще один тип ограничений, связанный с конечной скоростью диффузионного переноса частиц из невозмущенного разряда к поверхности. Если вероятность релаксации энергии при столкновении велика, то практически каждая частица при столкновении с поверхностью передает ей энергию возбужденного уровня. Концентрация энергоемких частиц у поверхности в этом случае мала (по сравнению с концентрацией в объеме разряда). Тепловая мощность  $D_H$  зависит от того, с какой скоростью потери возбужденных частиц у поверхности восполняются диффузионным потоком из разряда. Диффузия в газах низкого давления не имеет активационного характера (т. е.  $\Delta E = 0$ ). Однако и при отсутствии кинетических ограничений должна наблюдаться температурная зависимость мощности  $D_H$ , связанная с увеличением средней температуры газа  $\bar{T}_g \approx (T_g + T_s)/2$  в тепловом пограничном слое, толщина которого сравнима с характерным размером калориметра, и увеличением коэффициента диффузии частиц пропорционально  $\bar{T}_g^{3/2}$  (здесь  $T_g$  — температура газа за пределами теплового пограничного слоя;  $T_s$  — температура поверхности калориметра). Если температурную зависимость, полученную в сравнительно узком диапазоне температур и связанную с диффузионными ограничениями, построить в аррениусовых координатах, можно формально получить параметры  $(D_H)_0$  и  $\delta E_H$ , хотя такое представление не имеет определенного физического смысла.

Рассмотрим, чем подтверждается кинетический характер ограниченный и активационная температурная зависимость  $D_H(T)$ . Непосредственно после зажигания разряда (например, через 0,1 с) средняя температура газа в пограничном слое  $T_g \approx 520$  К; при повышении температуры калориметра до  $T_s = 590$  К имеем  $T_g \approx 670$  К. Таким образом, коэффициент диффузии частиц в пограничном слое увеличивается при нагревании калориметра не более чем в  $\sim 1,5$  раза. Во столько же раз может увеличиться мощность, передаваемая калориметру возбужденными частицами в случае, когда теплоперенос ограничен диффузионной стадией. В эксперименте при  $P_0 = 280$  Вт и изменении температуры калориметра в диапазоне  $290 \div 590$  К наблюдается увеличение теплового потока  $D_H$  более чем в 5 раз. Таким образом, скорость релаксации энергии возбужденных уровней на поверхности платины в данном случае ограничена не переносом частиц в газовой фазе, а поверхностными процессами.

Причины, по которым определение потоков возбужденных частиц по измеренному тепловому потоку, связанному с каталитическим тепловыделением, затруднено, состоят в следующем: а) неизвестно распределение энергии, выделившейся при дезактивации энергии внутренних степеней свободы частиц, между твердым телом и частицей, десорбировавшейся с поверхности; б) концентрация возбужденных частиц вблизи поверхностей с высокой каталитической активностью отличается от концентрации в объеме разряда; в) действие катализатора на процесс имеет обратимый характер.

Предположение о передаче твердому телу всей энергии, выделившейся при дезактивации возбужденного состояния, является пространственным, но необоснованным. Фактически это предположение вынужденное, поскольку определение средней энергии, уносимой частицами после столкновения с поверхностью, является сложной задачей. Известно, что после завершения процесса на поверхности десорбировавшиеся частицы могут находиться в возбужденных состояниях [6.19, 6.20].

Плотность потока возбужденных частиц  $\Gamma$  [ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ] в континуальном режиме определяется аналогично тепловому потоку на поверхности:  $\Gamma = \beta(n_g - n_s)$ , где индексы  $g$  и  $s$  относятся к невозмущенному разряду и непосредственно прилегающему к поверхности слою газа толщиной порядка длины свободного пробега;  $\beta$  [ $\text{см}/\text{с}$ ] — коэффициент массоотдачи, зависящий от рода и температуры газа, формы и размера тела. Чтобы найти концентрацию возбужденных частиц в разряде, необходимо измерить значения  $\Gamma$ ,  $n_s$  и  $\beta$ .

Обратимость действия катализатора означает, что одновременно ускоряются два процесса, направленных в противоположных направлениях. Например, на поверхности платины ускоряется не только экзотермическая реакция  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$  рекомбинации атомов, но и обратная ей эндотермическая реакция диссоциации:  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$  (которая, однако, имеет более высокую энергию активации). Поэтому измеряемая

тепловая мощность характеризует разность скоростей прямой и обратной реакций. Насколько интенсивными являются обратные процессы, приводящие к охлаждению калориметра, неизвестно ни для одной из гетерогенных каталитических реакций в плазме.

**Золотая проволочка в разряде.** Для детектирования теплового источника, связанного с каталитическим тепловыделением на поверхности золота, на монокристалл кремния ( $3,2 \times 0,8 \times 0,047 \text{ см}^3$ ) плотно наматывается золотая проволочка диаметром 20 мкм и длиной 1 м (расстояние между соседними витками составляет примерно 0,5 мм). Дополнительная тепловая мощность, выделившаяся на поверхности золота, передается калориметру либо в точках контакта, либо через газовый зазор между проволочкой и подложкой. Масса кремниевого калориметра  $m_{\text{Si}} = 0,26 \text{ г}$ ; полная площадь поверхности кристалла  $S_{\text{Si}} = 5,2 \text{ см}^2$ . Масса золотой проволочки  $m_{\text{Au}} \approx 6 \text{ мг}$ ; площадь ее поверхности  $S_{\text{Au}} \approx 0,6 \text{ см}^2$ .

На рис. 6.11 приведены зависимости  $T(t)$  для калориметров с проволочкой и без нее в кислородном разряде при давлении 50 Па при двух уровнях вкладываемой в разряд мощности [6.21]. Нагревание калориметра с проволочкой происходит существенно быстрее, чем инертного. На рис. 6.12 показаны соответствующие температурные зависимости скорости нагревания калориметров.

Применение калориметра с навитой на него золотой проволочкой сопряжено с недостаточно высокой воспроизводимостью кинетики нагревания в последовательных включениях разряда. После однократного нагревания в кислородном разряде некоторых участков проволочки, неплотно прилегающих к поверхности калориметра, до температур,

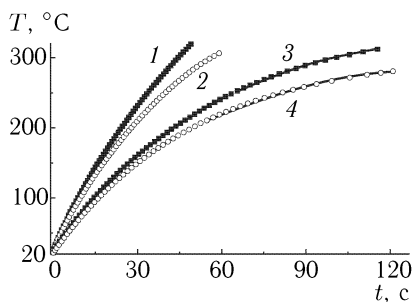


Рис. 6.11. Зависимость температуры кристалла с золотой проволочкой (1, 3) и без нее (2, 4) в кислородной плазме ВЧ-разряда при давлении 50 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 280 (1, 2) и 180 (3, 4). Размер кристалла —  $3,2 \times 0,8 \times 0,047 \text{ см}^3$ . Длина проволочки — 1 м; диаметр — 20 мкм

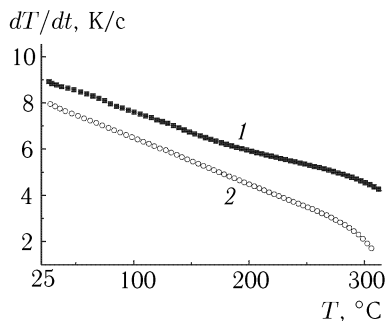


Рис. 6.12. Температурная зависимость скорости нагревания активного (1) и инертного (2) калориметров в кислородной плазме при вкладываемой мощности 280 Вт



при которых наблюдается тепловое свечение, их каталитическая активность снижается. Это видно по тому, что в следующем включении разряда подобные участки проволочки не нагреваются до высоких температур и не светятся. Кроме того, в течение одного нагревания иногда наблюдаются изменения величины  $dT/dt$ , обусловленные локальным перегревом и последующим снижением каталитической активности отдельных участков проволочки. По-видимому, нагрев проволочки до температур, близких к температуре плавления, снижает каталитическую активность ее поверхности. Структурные изменения поверхности золота после нагревания в разряде не изучались. В азотном разряде проволочка на калориметре ни в первом, ни в последующих включениях не нагревается до температур, при которых наблюдается свечение; в результате прослеживается хорошая повторяемость зависимостей  $T(t)$  и  $D(T)$  в последующих включениях.

Мощность дополнительного теплового источника, отнесенная к площади калориметра ( $S = ab$ ), при температуре последнего  $100^\circ\text{C}$  составляет  $\Delta D \approx 100 \pm 20$  мВт/см<sup>2</sup> для кислородной и  $\Delta D \approx 20 \pm 10$  мВт/см<sup>2</sup> для азотной плазмы. При этом полная мощность теплового источника, связанного с тепловыделением на поверхности золота, равна примерно 0,25 Вт в кислородной и 0,05 Вт в азотной плазме. Соотношение мощностей приблизительно такое же, как в случае применения ленгмюровских пленок. Энергия активации тепловыделения на поверхности золота в кислородном разряде по порядку величины составляет 0,1 эВ.

Если характеризовать каталитическую активность поверхности по дополнительной (по сравнению с инертной поверхностью) тепловой мощности, передаваемой из разряда, то активность поверхности золота примерно в 100 раз выше, чем поверхности кремния, очищенной от воды с помощью ленгмюровской пленки. В азотном разряде активность поверхности золота превышает активность поверхности очищенного кремния примерно в 150 раз.

Таким образом, результат эксперимента с золотом и платиной подтверждает предположение о том, что значительная доля энергии, содержащейся в возбужденных нейтральных частицах разряда, не передается кремниевому калориметру с неочищенной поверхностью и лишь в небольшой степени передается ему после очистки поверхности кристалла от слоя адсорбированной воды.

### 6.3. Неустойчивость каталитического тепловыделения

Мощность каталитического тепловыделения растет с температурой поверхности, поэтому возможно самоускорение нагрева: при повышении температуры увеличивается тепловая мощность, передаваемая твердому телу, это приводит к росту скорости нагрева и дальнейшему увеличению передаваемой мощности. Возникает цепь положитель-

ной обратной связи, характерная для взрывных процессов. Поскольку в данном случае лавинная дезактивация возбужденных частиц обусловлена ускоряющимся ростом температуры поверхности, процесс называют тепловым взрывом. Рассмотрим условия, при которых возможна тепловая неустойчивость.

Возникновение теплового взрыва (т. е. лавинной дезактивации возбужденных уровней на активной поверхности) связано с положительностью первой и второй производных нестационарной температуры:  $dT/dt > 0$  и  $d^2T/dt^2 > 0$ . При этом зависимость  $T(t)$  является самоускоряющейся. Положительность производных означает выполнение двух условий:

$$2\alpha(T_g - T) + D_H - D_E > 0, \quad (6.4)$$

$$(dD_H/dT) - 2\alpha - (dD_E/dT) > 0. \quad (6.5)$$

Условие (6.4) для калориметра в разряде означает просто увеличение температуры во времени; оно всегда выполняется. Однако условие (6.5) иногда может и не выполняться. Например, при отсутствии температурной зависимости  $D_H(T)$ , когда  $dD_H/dT = 0$ , оно, очевидно, не выполняется. Если гетерогенный процесс характеризуется ненулевой энергией активации, т. е.  $(dD_H/dT) > 0$ , то для самоускорения нагрева необходимо выполнение неравенства  $(dD_H/dT) > 2\alpha + (dD_E/dT)$ . Причина, по которой тепловая неустойчивость не наблюдается при нагревании в разряде калориметров с золотой проволокой и пленкой платины, связана, вероятно, с большими значениями  $\alpha$  (поскольку при температурах  $T \leq 200 \div 250^\circ\text{C}$  мощность радиационных потерь пренебрежимо мала и при  $T \leq T_g$  нагревание происходит в отсутствие тепловых потерь). Увеличение вкладываемой в разряд мощности приводит к более высокой концентрации возбужденных частиц и более высокой температуре газа. При этом быстро растет  $D_H$ , но слабо увеличивается  $\alpha$ . Возможно, нагревание поверхности неизбежно будет переходить в режим самоускорения при увеличении мощности, вкладываемой в разряд, или применении материалов с более высокой каталитической активностью.

Условием развития неустойчивости является выполнение неравенства  $k_1 < k_2$ , где  $k_1$  — константа скорости нагревания калориметра за счет молекулярной теплопроводности газа;  $k_2$  — константа скорости нагрева за счет каталитического тепловыделения. Для калориметров с золотой проволокой в кислородном разряде получены следующие значения этих констант:  $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при мощности 280 Вт;  $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при мощности 180 Вт. В обоих случаях  $k_1/k_2 > 1$ , т. е. условие самоускорения теплового процесса не выполнено.

Стабилизирующее влияние на температурный режим может оказывать тепловое излучение калориметра, которое увеличивается с ростом температуры быстрее, чем мощность каталитического тепловыделения

(поскольку энергия активации радиационного теплоотвода для кремния составляет примерно 0,6 эВ, тогда как для каталитического тепловыделения на золоте и платине  $\Delta E \leq 0,1$  эВ). Как видно из рис. 6.12, уменьшение наклона температурной зависимости скорости нагревания активного калориметра при температурах, превышающих 200 °С, не завершается прохождением минимума и последующим ростом  $dT/dt$ . При температурах, превышающих 250 °С, наклон увеличивается из-за тепловых потерь. В данном случае быстрое увеличение излучаемой тепловой мощности подавило тепловую неустойчивость.

Тепловой взрыв наблюдался при рекомбинации атомарного водорода на поверхности металлического термозонда в индукционном ВЧ-разряде (27,17 МГц) при давлении водорода 120 Па [6.22]. Концентрация электронов в разряде равна примерно  $10^9$  см<sup>-3</sup>, степень диссоциации водорода — 10%. Термозонд изготовлен из инконеля (сплав никеля, хрома и железа) в форме плоского диска диаметром 2 мм и толщиной 0,25 мм, приваренного к термопаре. В течение 10 с после зажигания разряда зонд нагревается до 450 К, затем температура растет медленно, но при достижении 550 ÷ 600 К начинается ускорение нагрева. Стационарное состояние достигается при 950 К.

На рис. 6.13 показаны зависимости  $T(t)$  с точкой перегиба, последующим экспоненциальным ростом температуры термозонда, второй точкой перегиба и переходом к установившемуся значению. Кривые получены в разных включениях разряда при неизменных его параметрах. Различное время перехода к самоускорению нагрева связано с изменением каталитической активности поверхности. В какой последовательности были получены зависимости  $T(t)$ , в статье [6.22] не сообщается.

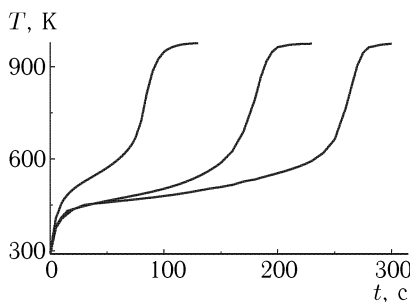


Рис. 6.13. Временная зависимость температуры термозонда (диск из инконеля диаметром 2 мм и толщиной 0,25 мм) в ВЧ-разряде в водороде при давлении 120 Па; вкладываемая мощность — 120 Вт. Кривые получены в трех последовательных включениях разряда

На рис. 6.14 приведены зависимости скорости нагревания от времени после зажигания разряда. После прохождения минимума  $dT/dt$  начинается ускорение нагрева. Кривые построены в интервалах времени от  $t \approx 10$  с до момента, соответствующего достижению точки перегиба. После этого скорость нагревания падает. Анализ тепловых источников и стоков в статье не проведен; температура газа в разряде также неизвестна.

При тех же параметрах разряда для термозонда из никеля и стали неустойчивость не наблюдается; за 10 с после зажигания разряда температура достигает установившегося значения (примерно 580 К для никеля и 450 К для стали),

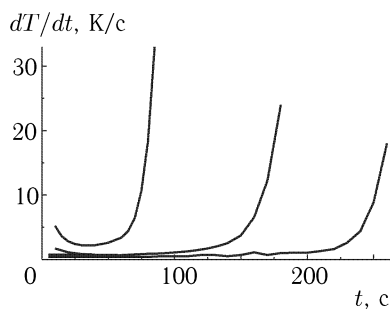


Рис. 6.14. Зависимость скорости нагрева термозонда от времени после зажигания разряда в водороде. Условия, как на рис. 6.13

которое далее не изменяется в течение сотен секунд [6.23]. В кислородном разряде при использовании никелевых и стальных термозондов неустойчивость также не развивается [6.24, 6.25]. На поверхности пленки серебра, помещенной в газоразрядной трубке диаметром 2,4 см на расстоянии 30 см от зоны ВЧ-разряда в потоке кислорода при давлении 3 Торр, самоускорение нагрева наблюдается только в первом включении разряда, но отсутствует в последующих из-за уменьшения каталитической активности поверхности [6.26].

Возможность существования двух стационарных температурных состояний каталитически активного термозонда была очевидна уже в 1948 г. [6.27, 6.28]; она применялась для определения энергии активации тепловыделения при рекомбинации атомов. Метод «зажигания поверхности» заключается в том, что при включении разряда во время остывания термозонда от достаточно высокой температуры возможно как дальнейшее понижение, так и резкое повышение его температуры, в зависимости от того, при какой температуре происходит включение разряда (например, при  $T < 410$  К термозонд продолжает остывать, при  $T > 410$  К происходит разогрев до 1000 К). Область применимости метода авторы [6.28] ограничили узким диапазоном энергий активации:  $0,195 \text{ эВ} \leq \Delta E \leq 0,26 \text{ эВ}$ . Впоследствии этот метод был забыт и переход между «нижним» и «верхним» температурными состояниями для диагностики теплопереноса больше не использовался. Дело, видимо, в том, что целенаправленное создание экспериментальных условий для развития неустойчивости не является простой задачей.

## Глава 7

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ

Химические реакции между активными частицами, образующимися в неравновесной плазме низкого давления, и поверхностным слоем твердого тела широко применяются для осаждения пленок и травления микроструктур при изготовлении интегральных схем. В настоящей главе мы рассмотрим результаты тепловой диагностики двух реакций, важных для микротехнологии: сжигания полимерной пленки в кислородной плазме и травления монокристалла кремния во фторсодержащей плазме. Обе эти реакции окислительного типа являются экзотермическими, а их продукты представляют собой летучие вещества. Влияние теплового эффекта реакции на температуру реагирующей поверхности в разряде наблюдали давно, однако до появления методов лазерной термометрии тепловая диагностика реакций не получила распространения из-за трудоемкости контактных методов измерения температуры. Лазерная термометрия, примененная для изучения плазмохимических реакций, позволила экспериментально установить, что каждая из основных реакций травления может развиваться в двух формах: квазистационарной (устойчивой) и нестационарной (тепловой взрыв).

Для изучения динамики тепловыделения химической реакции применяются два калориметра, на одном из которых (активном) реакция идет, на втором (калориметре сравнения или опорном калориметре) отсутствует. На первый взгляд, основной проблемой здесь является детектирование малой разности мощности  $\Delta D$  для двух калориметров. Однако оказалось, что для изучаемых реакций величина  $\Delta D$  достаточно велика для того, чтобы существенно изменить зависимость  $T(t)$  для активного калориметра по сравнению с опорным. Разность температур калориметров достигает не десятых долей, а десятков градусов. Это означает, что проблема заключается не в чувствительности, а в нахождении метода разделения вкладов разных тепловых источников в случае, когда температуры калориметров существенно различаются.

## 7.1. Определение вклада экзотермической плазмохимической реакции в интегральный тепловой поток на поверхность

**Дифференциальная калориметрия реакций.** Возможность калориметрического изучения плазмохимических реакций на поверхности основана на том, что скорость превращения энергии прямо пропорциональна скорости химической реакции.

В ходе химической реакции на единичной площади выделяется или поглощается мощность  $D_r [\text{Вт}/\text{см}^2] = HV$ , где  $H$  [Дж/г] — теплота, выделившаяся при вступлении в реакцию 1 г вещества, находящегося в твердой фазе (при  $H > 0$  тепловая мощность выделяется и реакция является экзотермической, при  $H < 0$  мощность поглощается из окружающей среды, реакция эндотермическая);  $V$  [г/см<sup>2</sup> · с] — скорость реакции, т. е. масса твердого вещества, вступающего в реакцию на единичной площади за единичное время.

В случае, когда температурная зависимость скорости реакции описывается аррениусовской зависимостью, плотность мощности имеет вид

$$D_r = \delta H Z \exp(-\Delta E/kT), \quad (7.1)$$

где  $\delta \leq 1$  определяет долю мощности, передаваемую калориметру (оставшаяся часть, равная  $1 - \delta$ , уносится продуктами реакции в газовую фазу);  $\Delta E$  — энергия активации;  $Z$  [г/см<sup>2</sup> · с] — предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность скорости реакции.

Нестационарное уравнение теплового баланса активного калориметра, на поверхности которого идет химическая реакция, в слабоионизованной плазме имеет вид

$$D_1 \equiv (c\rho h)_1(dT_1/dt) = D_g + D_r - D_E, \quad (7.2)$$

где  $D_1$  — интегральная плотность мощности, нагревающей калориметр;  $c$ ,  $\rho$  и  $h$  — теплоемкость, плотность и толщина калориметра;  $D_r$  определяется выражением (7.1);  $D_E$  — плотность мощности радиационного теплоотвода от калориметра (ее температурная зависимость определяется по кинетике остывания калориметра после выключения разряда). Первое слагаемое в правой части (7.2) описывает кинетику нагревания калориметра в разряде за счет молекулярной теплопроводности нейтрального газа и определяется выражением

$$D_g = 2\alpha(T_g - T_1), \quad (7.3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $T_g$  — температура за пределами теплового пограничного слоя. Для нахождения  $D_g$  применяется инертный калориметр, имеющий одинаковую массу и форму с активным калориметром, но отличающийся тем, что химическая реакция на его поверхности не идет (последнее достигается нанесением защитного покрытия). Таким образом, нахождение тепловой мощности, передава-

емой калориметру в ходе экзотермической реакции, проводится с помощью выражения

$$D_r = D_l - D_g + D_e. \quad (7.4)$$

Будем считать, что интегральный тепловой поток, нагревающий калориметр, представляет собой сумму независимо действующих потоков, обусловленных разными механизмами теплообмена. К нарушению аддитивности и появлению синергизма тепловых потоков может, вероятно, приводить ионная бомбардировка поверхности (при этом распыляются адсорбированные слои, в которых протекает реакция, и создаются активные центры на поверхности). Однако при низкой степени ионизации газа, плавающем потенциале поверхности (примерно  $-10$  В) и дрейфовом режиме движения ионов в приповерхностном слое такое влияние маловероятно.

**Температурная зависимость мощности.** Наиболее существенно то, что все величины в (7.4) надо брать не в одни и те же моменты времени, а при одинаковых температурах активного и инертного калориметров (т. е. в общем случае в разные моменты времени).

Дело в том, что через некоторое время после включения разряда температура активного калориметра становится больше температуры инертного вследствие выделения теплоты реакции. На рис. 7.1 показаны зависимости  $T(t)$  для активного и инертного калориметров в плазме ВЧ-разряда в тетрафторметане ( $\text{CF}_4$ ). Химическая инертность достигнута нанесением на поверхность кристалла пленки  $\text{SiO}_2$  толщиной 0,3 мкм. Скорость травления пленки диоксида кремния в разряде в десятки раз меньше, чем монокристалла кремния, поэтому тепловым эффектом травления пленки можно пренебречь как по сравнению с тепловым эффектом травления кремния, так и по сравнению с теплопереносом из разряда и считать, что нагрев инертного калориметра обусловлен только теплопроводностью нейтрального газа (проверка этого предположения будет обсуждаться ниже). На поверхности активного калориметра 20% площади закрыто пленкой  $\text{SiO}_2$ . В этой области кристалл зондируется лазерным пучком для измерения температуры. Взаимодействие атомарного фтора с кремнием происходит на 80% площади кристалла, где защитная пленка отсутствует. Видно, что в течение нескольких десятков секунд после зажигания разряда кинетики на-

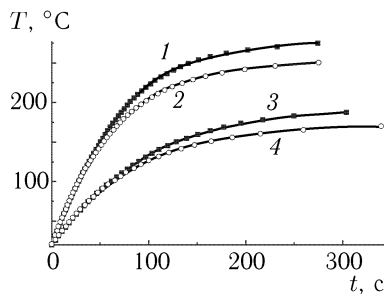


Рис. 7.1. Зависимость температуры кристалла от времени после зажигания разряда в  $\text{CF}_4$  при давлении 40 Па. Защитная пленка  $\text{SiO}_2$  нанесена на 20% (1, 3) и на 100% (2, 4) площади кристалла. Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 290 (1, 2), 180 (3, 4)

несколько десятков секунд после зажигания разряда кинетики на-

грева обоих калориметров совпадают, поскольку на активном калориметре вначале также имеется естественная окисная пленка толщиной порядка 10 нм. После удаления пленки естественного окисла начинаются экзотермическая реакция травления кремния и сопутствующее ей тепловыделение, разность температур активного и инертного калориметров растет во времени и достигает величины  $\Delta T \approx 25^\circ\text{C}$  при мощности 290 Вт и  $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$  при мощности 180 Вт (рис. 7.2). Причина, по которой разность температур насыщается (кривая 1),

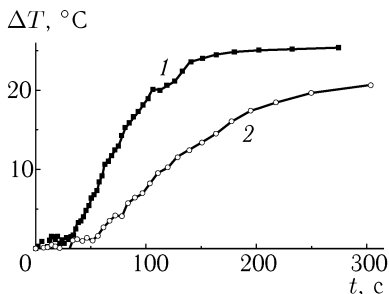


Рис. 7.2. Разность температур активного и инертного калориметров в плазме ВЧ-разряда в  $\text{CF}_4$ . Вкладываемая мощность [Вт]: 290 (1) и 180 (2)

заключается во влиянии радиационного механизма тепловых потерь, мощность которого экспоненциально растет с температурой.

Поскольку даже небольшая разность температур кремниевых калориметров приводит к существенному изменению мощности теплового излучения, возможна кривая  $\Delta T(t)$  с максимумом, после прохождения которого разность температур активного и инертного калориметров уменьшается из-за радиационных потерь активного калориметра, имеющего более высокую температуру.

Мощность  $D_g$ , переносимая на поверхность калориметра теплопроводностью газа, линейно уменьшается с температурой поверхности, но не зависит явным образом от времени (это проверяется с помощью калориметров с разной толщиной). Поэтому при  $T_a > T_i$  мощность, переносимая теплопроводностью газа на инертный калориметр, больше, чем на активный:

$$\Delta(D_g) = (D_g)_i - (D_g)_a = 2\alpha(T_a - T_i) > 0. \quad (7.5)$$

На рис. 7.3 приведены зависимости величины  $\Delta T = T_a - T_i$  от времени после зажигания разряда в случае, когда на поверхности одного из калориметров идет плазмохимическая реакция окисления полимерной пленки атомарным кислородом в кислородном ВЧ-разряде. При плазмохимическом травлении полимерной пленки температура газа в разряде составляет  $T_g \approx 420^\circ\text{C}$  при вкладываемой мощности 300 Вт и  $T_g \approx 350^\circ\text{C}$  при 200 Вт (ее определение проведено по кинетике нагрева инертного калориметра). Перед окончанием травления разность температур калориметров достигает примерно  $50^\circ\text{C}$ , а разность тепловых потоков, обусловленных теплопроводностью газа, на инертный и активный калориметры составляет  $\Delta(D_g) \approx 60 \text{ мВт/см}^2$ .

На рис. 7.4 показаны аналогичные зависимости при взаимодействии монокристалла кремния с атомарным фтором в ВЧ-разряде в смеси  $\text{CF}_4 + 10\% \text{O}_2$ . Химическая инертность достигнута нанесением на по-



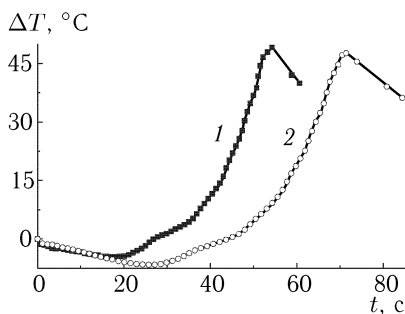


Рис. 7.3. Разность температур активного и инертного калориметров ( $2 \times 2 \text{ см}^2$ ; толщина — 0,48 мм) в кислородной плазме ВЧ-разряда при давлении 40 Па. На поверхность активного калориметра нанесена полимерная (фенолформальдегидная) пленка толщиной 2,1 мкм. Мощность, вкладываемая в разряд [Вт]: 300 (1) и 200 (2). Полное удаление полимерной пленки происходит при  $t \approx 54 \text{ с}$  (1) и  $t \approx 72 \text{ с}$  (2)

верхность калориметра сравнения оксидной пленки. Небольшая добавка кислорода к тетрафторметану приводит к существенному (более чем на порядок) увеличению концентрации атомарного фтора в разряде. Видно, что через несколько десятков секунд после зажигания разряда разность температур калориметров составляет более  $100^\circ\text{C}$ , а разность тепловых потоков, обусловленных теплопроводностью газа, на инертный и активный калориметры превышает  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

Подстановка в (7.4) значения  $(D_g)_i$ , определенного не при одинаковой температуре калориметров, а в один и тот же момент времени, приводит к ошибке, которая становится очевидной из следующего примера. Если теплота и скорость реакции достаточно велики, то со временем температура активного калориметра может превысить не только температуру инертного калориметра, но и температуру газа в разряде:  $T_a - T_g > 0$ . Именно такая ситуация продемонстрирована на рисунках 7.1 и 7.2. В обоих случаях активный калориметр достигает более высокой температуры, чем температура нейтрального газа в разряде: при вкладываемой мощности  $P = 290 \text{ Вт}$  температура калориметра через время  $t = 270 \text{ с}$  после зажигания разряда равна  $T_a = 275^\circ\text{C}$  и продолжает увеличиваться во времени, тогда как температура газа  $T_g \approx 260^\circ\text{C}$ ; при  $P = 180 \text{ Вт}$  температура калориметра равна  $T_a = 188^\circ\text{C}$  при  $t = 300 \text{ с}$  и продолжает увеличиваться, тогда как  $T_g \approx 175^\circ\text{C}$ . При

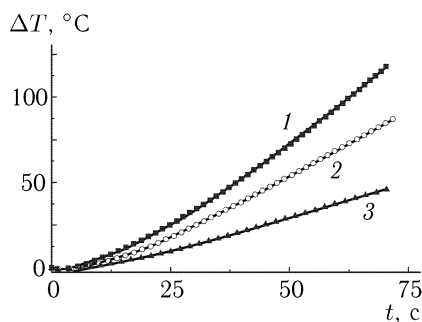


Рис. 7.4. Разность температур активного и инертного калориметров при травлении кремния. Разряд в смеси  $\text{CF}_4 + 10\% \text{O}_2$  при давлении 40 Па. Вкладываемая мощность — 290 Вт. Инертный калориметр покрыт защитной пленкой  $\text{SiO}_2$  толщиной 0,3 мкм. На активном калориметре защитная пленка удалена с части поверхности, доля которой составляет 0,65 (1); 0,5 (2) и 0,29 (3)

этом слагаемое  $D_g$  в уравнении (7.2) теплового баланса активного калориметра становится отрицательным, т.е. теплопроводность газа уже не нагревает, а охлаждает активный калориметр. Таким образом, подстановка в (7.4) положительного значения  $D_g$ , определенного с помощью инертного калориметра в тот же момент времени (но при условии  $T_i - T_g < 0$ ), приводит к явной ошибке, поскольку температура инертного калориметра заведомо ниже температуры газа в разряде.

Из выражения (7.3) видно, что равенство тепловых потоков  $(D_g)_a$  и  $(D_g)_i$  достигается при  $T_i = T_a$ .

Назначение инертного калориметра состоит в том, чтобы правильно определить мощность  $D_g$ , передаваемую теплопроводностью газа из разряда на химически активную поверхность, а затем вычесть эту мощность из полной мощности  $D_1$ , переданной активному калориметру в результате одновременного действия двух тепловых источников: теплопереноса нейтральными частицами и тепловыделения химической реакции.

**Квазистационарность реакции.** Исключение из рассмотрения времени и переход к температурным зависимостям возможны, если скорость реакции зависит только от температуры поверхности, но не зависит явно от времени. Отсутствие зависимости от времени можно проверить, проводя реакцию в условиях, при которых температура поверхности калориметра постоянна. Изотермический режим реакции достигается, если образец приклеен теплопроводящим (содержащим металлические частицы) клеем к массивному термостатированному держателю. В некоторых случаях оказывается, что скорость реакции на поверхности такого образца изменяется во времени.

Перечислим причины, приводящие к явной зависимости скорости реакции от времени после зажигания разряда: а) изменение концентрации активных частиц в разряде из-за изменения свойств стенок реактора под действием разряда (концентрация может как увеличиваться, так и уменьшаться); б) изменение состава поверхностного слоя образца (например, если вещество является двойным или тройным соединением, возможно постепенное обогащение поверхности элементом с низкой скоростью удаления); в) увеличение площади, на которой идет реакция, из-за развития шероховатости поверхности.

**Другие тепловые источники.** Оценки показывают, что в слабоионизованной плазме пониженного давления (при степени ионизации газа  $\sim 10^{-6}$  и давлении  $\sim 1$  Торр) вклад заряженных частиц в нагревание калориметра пренебрежимо мал, если кристалл находится под плавающим потенциалом.

Объемный высокочастотный нагрев калориметра полем, поддерживающим разряд, также не играет заметной роли в тепловом балансе кремниевого калориметра. Это продемонстрировано путем сравнения кинетики нагревания двух монокристаллов кремния, проводимость которых отличается в  $2 \cdot 10^3$  раз (их удельные электрические сопротивления составляют  $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и  $10 \text{ кОм} \cdot \text{см}$ ). Для таких образцов

зависимости  $D(T)$  совпадают, т. е. дополнительное тепловыделение, обусловленное омическим нагревом в ВЧ-поле, отсутствует.

В случае расположения образца на ВЧ-электроде при низких давлениях (порядка 0,1 Па и ниже) и степени ионизации газа  $\geq 10^{-3}$  основную роль в нагревании играет ионная бомбардировка; при этом вклад нейтральных частиц в теплоперенос пренебрежимо мал.

## 7.2. Самоускорение плазмохимических реакций на поверхности

Экзотермическая реакция на поверхности сопровождается нагреванием кристалла. Теплоотвод от кристалла в плазмохимическом реакторе, как правило, неэффективен, а в некоторых случаях полностью отсутствует, поэтому химический процесс происходит в условиях, достаточно близких к адиабатическим. Если скорость химической реакции увеличивается с температурой, нагревание приводит к ускорению реакции, что, в свою очередь, ведет к ускорению нагрева. Между температурой и скоростью тепловыделения реакции возникает положительная обратная связь, которая может приводить к экспоненциальному росту температуры кристалла во времени. Это явление называется тепловым взрывом или термохимической неустойчивостью.

На рис. 7.5 приведены зависимости  $T(t)$  для кристаллов кремния с полимерной пленкой и без нее в кислородной плазме при двух уровнях вкладываемой мощности и давлении 50 Па. Пленка фенолформальдегидной смолы (ФСС), широко применяемой в микротехнологии для создания фоторезистивных масок, толщиной 2,1 мкм нанесена на одну из поверхностей кристалла размером  $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$  и толщиной 0,48 мм. Кристалл помещен на кварцевой подвеске на оси цилиндрического реактора.

Динамика нагревания активного калориметра характеризуется наличием двух точек перегиба, первая из которых (низкотемпературная) связана с переходом нагрева в режим самоускорения, а вторая (высокотемпературная) достигается незадолго до окончания химической реакции, завершающейся полным удалением полимерной пленки с поверхности. Для зависимости  $T(t)$  при вкладываемой мощности 300 Вт

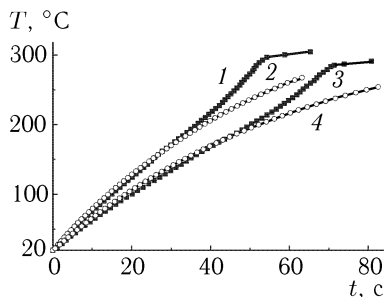


Рис. 7.5. Температура кремниевого калориметра ( $2,5 \times 2,5 \times 0,048 \text{ см}^3$ ) с полимерной пленкой на поверхности (1, 3) и без нее (2, 4) после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 50 Па. Вкладываемая мощность [Вт]: 300 (1, 2) и 200 (3, 4). Толщина пленки (фенолформальдегидной смолы)  $h = 2,1 \text{ мкм}$

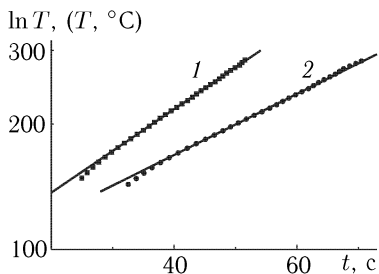


Рис. 7.6. Зависимость температуры кристалла с полимерной пленкой от времени после зажигания разряда. Вкладываемая мощность [Вт]: 300 (1) и 200 (2). Сплошными линиями показаны зависимости вида  $T(t) \sim \exp(t/\tau)$ , где  $\tau = 43$  с (1) и  $\tau = 59$  с (2)

термодеструкции начинается при температурах, превышающих  $400^\circ\text{C}$ . Подтверждением того, что наблюдаемое ускорение нагрева связано не с термодеструкцией полимерной пленки при нагреве, а с окислительной плазмохимической реакцией, является тот факт, что в азотном разряде зависимость  $T(t)$  для кристалла с пленкой не имеет участка ускоренного роста [7.1].

На рис. 7.7 показаны временные зависимости скорости нагревания кристаллов с полимерной пленкой, полученные дифференцированием кривых  $T(t)$ .

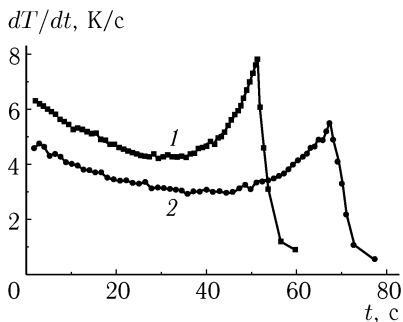


Рис. 7.7. Зависимость скорости нагревания кристалла с полимерной пленкой от времени после зажигания разряда. Условия и обозначения, как на рис. 7.6

К настоящему времени обнаружены всего две плазмохимические реакции на поверхности, приводящие к тепловому взрыву: травление полимеров в кислородной плазме [7.1, 7.2] и травление монокристаллического кремния во фторсодержащей плазме [7.3]. В обоих случаях

первая точка перегиба достигается при  $t \approx 30$  с, вторая — при  $t \approx 50$  с; при мощности 200 Вт первая точка перегиба достигается при  $t \approx 45$  с, вторая — при  $t \approx 67$  с. Между моментами времени, соответствующими точкам перегиба, температура калориметра увеличивается по экспоненте (рис. 7.6). Пленка ФСС имеет температуру стеклования в области  $T \leq 120^\circ\text{C}$ , а ее термодеструкция происходит в диапазоне температур  $150 \div 300^\circ\text{C}$ . Аналогичные зависимости  $T(t)$  наблюдаются для термостойкого полимера (полиимида), у которого потеря массы вследствие

Применяя кристаллы разной толщины (от 0,36 до 0,48 мм), удалось установить, что скорости травления полимерной пленки и тепловыделения реакции определяются температурой поверхности, а не временем пребывания в разряде. Это позволяет утверждать, что реакция ускоряется не вследствие разветвленного цепного характера, а в результате увеличения температуры, т. е. неустойчивость имеет термохимическую природу.

давление газа в реакторе составляло  $20 \div 100$  Па, образец находился в объеме плазмы под плавающим потенциалом, роль ионной бомбардировки поверхности в нагревании образца была пренебрежимо мала. Возможность теплового взрыва в ходе реакции аррениусовского типа при взаимодействии химически активной плазмы с поверхностью изучалась теоретически [7.4, 7.5]. В основных чертах это явление аналогично классическому тепловому взрыву [7.6]. Рассмотрим условия, при которых происходит самоускорение нагрева кристалла в химически активной плазме.

**Линеаризация уравнения теплового баланса.** Нестационарное уравнение теплового баланса калориметра, на поверхности которого протекает плазмохимическая реакция, имеет вид

$$cph(dT/dt) = 2\alpha(T_g - T) + \delta HZ \exp(-\Delta E/kT) - D_E, \quad (7.6)$$

где  $H$  [Дж/г] — теплота реакции (при  $H > 0$  реакция является экзотермической, при  $H < 0$  — эндотермической);  $Z$  [г/см<sup>2</sup> · с] — предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность скорости реакции;  $\Delta E$  — энергия активации;  $\delta$  — доля тепловой энергии, переданная калориметру ( $0 \leq \delta \leq 1$ , остальная часть энергии, равная  $1 - \delta$ , уносится в газовую фазу разряда);  $D_E$  — мощность тепловых потерь. Предполагается, что скорость реакции одинакова на всей площади калориметра.

Рассмотрим уравнение (7.6) без учета тепловых потерь (при  $D_E = 0$ ). После линеаризации экспоненты получаем описание кинетики нагревания калориметра линейным дифференциальным уравнением первого порядка [7.7]:

$$dT/dt = (-k_1 + k_2)T + (k_1 - k_3)T_g, \quad (7.7)$$

где  $k_1 = 2\alpha/cph$  — константа скорости теплообмена плазмы с поверхностью посредством молекулярной теплопроводности;  $k_2 = \delta HZ \times \Delta E/cph \cdot kT_0^2$  — константа скорости тепловыделения химической реакции;  $k_3 = \delta HZ (cpT_g)^{-1} \exp(\Delta E/kT_0)(\Delta E - kT_0)/kT_0$  — вспомогательный параметр с размерностью с<sup>-1</sup>;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_0$  — температура, в окрестности которой проведена линеаризация экспоненты (в теории теплового взрыва [7.6] ее называют температурой самовоспламенения).

**Самоускорение нагрева.** Условия развития тепловой (термохимической) неустойчивости имеют вид  $dT/dt > 0$  и  $d^2T/dt^2 = (-k_1 + k_2)(dT/dt) > 0$ , откуда следует  $k_1 < k_2$  и  $k_3 < k_1$ . После зажигания разряда первая производная температуры  $T(t)$  всегда неотрицательна, причем для инертного калориметра равенство  $dT/dt = 0$  достигается лишь асимптотически (при  $t \rightarrow \infty$ ). Если разность  $k_2 - k_1$  становится положительной при ненулевом значении  $dT/dt$ , реакция переходит в режим теплового взрыва. Неустойчивость развивается в том случае, когда характерное время  $\tau_2 = 1/k_2$  нагрева калориметра в ходе экзо-

термической плазмохимической реакции меньше характерного времени  $\tau_1 = 1/k_1$  нагревания калориметра за счет теплопроводности газа. Критической для этого перехода является температура, при которой график  $T(t)$  достигает точки перегиба, т. е.  $d^2T/dt^2 = 0$ . Условие достижения точки перегиба имеет вид

$$\delta H Z \Delta E (2\alpha k T_0^2)^{-1} \exp(-\Delta E/kT_0) = 1. \quad (7.8)$$

В отсутствие температурной зависимости скорости реакции (при  $\Delta E = 0$ ) тепловая неустойчивость невозможна, поскольку отсутствует положительная обратная связь между тепловой и химической подсистемами. В противоположном случае (при  $(\Delta E/kT_0) \gg \gg 1$ ) условие самоускорения реакции в диапазоне  $300 \div 600$  К также может не выполняться; в этом случае тепловой взрыв возможен только при более высоких температурах. Доступный для наблюдения неустойчивости набор реакций довольно жестко ограничен по соотношению параметров, входящих в (7.8).

Введем обозначения  $V_1$  и  $V_2$  для скоростей нагревания инертного и активного калориметров и продифференцируем эти скорости по температуре:

$$dV_1/dT = -k_1, \quad (7.9)$$

$$dV_2/dT = -k_1 + k_2. \quad (7.10)$$

С помощью выражений (7.9) и (7.10) по температурным зависимостям скорости нагревания определяется константа скорости тепловыделения химической реакции  $k_2$ . При  $k_1 = k_2$  температурная зависимость скорости нагревания идет параллельно оси абсцисс, а температура растет линейно во времени.

**Типичные параметры реакции окисления полимера.** Для нескольких десятков исследованных образцов с пленками различных полимеров (фенолформальдегидной смолы и полиимида) разной толщины, подвергаемых воздействию кислородной плазмы ВЧ-разряда в диапазоне давлений  $20 \div 120$  Па и вкладываемых в разряд мощностей  $140 \div 340$  Вт, было получено условие  $k_2 > k_1$ , при выполнении которого развивается термохимическая неустойчивость. При этом разряд во всех случаях существовал в  $\alpha$ -форме.

По температурной зависимости скорости нагревания (рис. 7.8) определяются параметры линейной аппроксимации низкотемпературного и высокотемпературного участков графика. При вкладываемой в разряд мощности  $P = 200$  Вт получаем константы  $k_1 \approx 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 \approx \approx 4,14 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  или постоянные времени сканирования  $\tau_1 \approx 66$  с и плазмохимической реакции  $\tau_2 = (k_2)^{-1} \approx 24$  с. При вкладываемой мощности  $P = 300$  Вт имеем  $k_1 \approx 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 \approx 5,04 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  или  $\tau_1 \approx 64$  с и  $\tau_2 \approx 20$  с. Обычно между константами наблюдаются соотношения  $k_2 \approx (2 \div 3)k_1$  для ФФС и  $k_2 \approx (1,5 \div 2)k_1$  для полиимида.

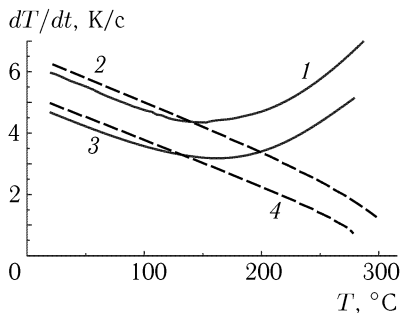


Рис. 7.8. Температурная зависимость скорости нагревания монокристалла кремния в кислородной плазме при вкладываемой мощности [Вт]: 300 (1, 2) и 200 (3, 4). Кристалл с полимерной пленкой (толщиной 2,1 мкм) на поверхности (1, 3) и без пленки (2, 4)

При переходе к  $\gamma$ -форме разряда кинетика нагревания существенно изменяется. На рис. 7.9 показаны зависимости  $T(t)$  при травлении полимерной пленки в разных формах ВЧ-разряда в кислороде. Переход от одной из них к другой осуществлялся изменением давления при постоянной вкладываемой мощности. В  $\alpha$ -форме (при  $p \geq 20$  Па) наблюдается тепловая неустойчивость. В  $\gamma$ -форме разряда (при  $p < 20$  Па) самоускорения нагревания калориметра не происходит. В табл. 7.1 приведены параметры реакции в диапазоне давлений  $10 \div 100$  Па: время ( $t$ ) полного удаления пленки с поверхности, температура ( $T$ ) калориметра в момент полного удаления пленки, константа  $k_1$  скорости нагревания калориметра за счет теплопроводности нейтрального газа и константа  $k_2$  скорости нагревания калориметра за счет тепловыделения химической реакции.

При  $p = 10$  Па константы скорости обоих тепловых процессов одинаковы, т. е. условие возникновения неустойчивости не выполнено. При переходе от  $\gamma$ - к  $\alpha$ -форме разряда константа  $k_1$  не испытывает существенных изменений, тогда как константа скорости тепловыделения химической реакции  $k_2$  увеличивается на 40%, что приводит к выполнению условия развития неустойчивости.

Минимальное время полного удаления пленки (при  $p = 40$  Па) коррелирует с максимальной температурой газа в разряде. Хотя более высокая температура газа способствует достижению калориметром более высокой температуры (и, тем самым, высокой скорости реакции), это не является единственной причиной, определяющей скорость реакции.

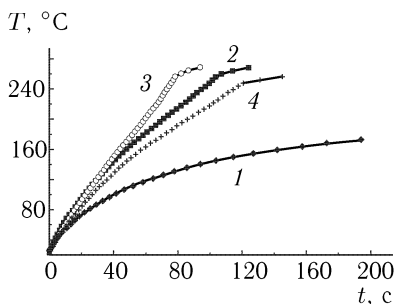


Рис. 7.9. Зависимость температуры монокристалла кремния ( $2 \times 2$  см; толщина — 0,45 мм) с полимерной пленкой от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении [Па]: 10 (1), 20 (2), 60 (3) и 160 (4). Вкладываемая мощность — 170 Вт. Размеры реактора: диаметр — 19 см, длина — 40 см. Толщина полимерной пленки — 1,2 мкм

Таблица 7.1. Параметры процесса плазмохимического травления полимера (ФСС) при разных давлениях газа в реакторе

$p$ , Па	10	20	40	60	80	100
$T_g$ , °С	170	290	340	320	310	300
$t$ , с	310	104	75	80	90	121
$T$ , °С	192	256	262	261	261	254
$k_1$ , с	0,016	0,015	0,014	0,013	0,013	0,014
$k_2$ , с	0,016	0,023	0,027	0,026	0,024	0,021

Существенно то, что разряд в  $\alpha$ -форме обладает более высокой химической активностью. Это проявляется в более высоких значениях константы  $k_2$ . Снижение скорости травления при  $p > 60$  Па обусловлено, вероятно, уменьшением параметра  $E/N$ , определяющего концентрацию и среднюю энергию электронов в разряде, что приводит к падению скорости диссоциации молекул с ростом давления. В  $\gamma$ -форме разряда падают как температура газа на оси реактора, так и концентрация атомарного кислорода, поскольку основной энерговыход локализован в области приэлектродных слоев. В  $\alpha$ -форме вкладываемая мощность поглощается в объеме разряда, что приводит к более высоким значениям температуры и степени диссоциации газа.

**Пространственно-неоднородная скорость реакции.** Уравнение теплового баланса, в котором учтен теплоперенос в плоскости кристалла, имеет вид

$$c\rho h(\partial T/\partial t) = \lambda h(\partial^2 T/\partial t^2) + 2\alpha(T_g - T) + \delta H Z \exp(-\Delta E/kT), \quad (7.11)$$

где  $\lambda$  и  $h$  — коэффициент теплопроводности и толщина кристалла. Теплофизические свойства пленки в данном случае несущественны из-за ее малой толщины. Представим температуру в виде суммы стационарного значения и малого возмущения:  $T = T_0 + \Delta T$ . Линеаризуем уравнение относительно  $\Delta T$  и разложим возмущение в интеграл Фурье, представив его в виде суперпозиции волн —  $\Delta T \exp(i\omega t - iKx)$ , где  $\omega = \omega_0 - i\gamma$ ;  $K$  — действительное число. Выражение для инкремента неустойчивости имеет вид

$$\gamma \approx -(\lambda/c\rho)K^2 - 2\alpha(c\rho h)^{-1} + \delta H Z \Delta E (c\rho h k T_0^2)^{-1} \exp(-\Delta E/kT_0). \quad (7.12)$$

Возмущение развивается во времени по закону  $\Delta T \exp(\gamma t)$ , т. е. при  $\gamma > 0$  температура растет, при  $\gamma < 0$  возникшее возмущение затухает. Волновое число  $K$  связано с характерным размером возмущения  $L$  соотношением  $K = 2\pi/L$ . Получился естественный для тепловой неустойчивости любого вида результат: мелкомасштабные возмущения являются затухающими, крупномасштабные приводят к развитию неустойчивости. Локальные неоднородности температуры релаксируют



посредством теплопроводности, т. е. за счет возникновения тепловых потоков. Если размер начального возмущения велик по сравнению с характерной тепловой длиной  $a \approx (\kappa\tau)^{1/2}$  (где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности;  $\tau$  — временной интервал, в течение которого возмущение либо разовьется, либо затухнет), то в центре области потоки тепла практически отсутствуют и начинается лавинный разогрев.

Локальные тепловые неустойчивости, заканчивающиеся появлением в пленке сквозных отверстий, наблюдались при травлении в кислородной плазме тлеющего разряда полимерных пленок толщиной  $h \geq 20$  мкм (при этом подложка отсутствует, а пленка находится на стенке разрядной трубки диаметром 3 см) [7.8]. Поскольку теплопроводность полимеров примерно на 3 порядка ниже теплопроводности кремния, условие  $\gamma > 0$  выполняется для толстых полимерных пленок при больших значениях  $K$ , т. е. малых размерах области возмущения. Вероятно, можно инициировать извне возникновение локальных тепловых взрывов (для формирования упорядоченных структур в полимерной пленке и т. д.), облучая поверхность импульсным лазером ультрафиолетового диапазона. Для тонких полимерных пленок на кремнии локальные тепловые неустойчивости в процессе плазмохимического травления невозможны.

**Зависимость критической температуры от энергетических параметров реакции.** Для развития тепловой неустойчивости необходимо, чтобы выполнялось определенное соотношение между энергией активации и теплотой реакции. Из (7.8) следует, что условием развития неустойчивости является выполнение неравенства

$$x \exp(-x) > 2\alpha T / \delta H Z, \quad (7.13)$$

где  $x = \Delta E / kT_0$ . Для развития неустойчивости вблизи фиксированной температуры необходимо увеличение теплоты реакции как при уменьшении, так и при увеличении энергии активации. На рис. 7.10 показана кривая, разделяющая области устойчивого и неустойчивого протекания реакции [7.9]. Область неустойчивости находится над кривой. При  $\Delta E = 0$  для любой теплоты реакции существует стационарная температура реагирующей поверхности —  $T = T_g + \delta H Z / 2\alpha$ . При  $\Delta E = kT$  для развития неустойчивости необходима минимальная теплота реакции. В случае  $\Delta E \ll kT$  самоускорение возможно, если  $\Delta E \geq 2\alpha kT^2 / (\delta H Z)$ : чем больше теплота реакции, тем при меньшей энергии активации развивается неустой-

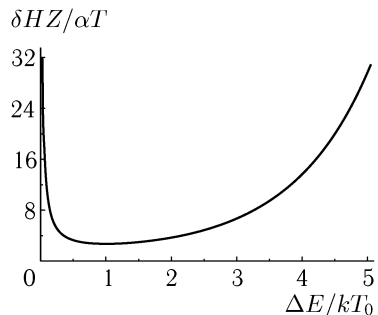


Рис. 7.10. Порог тепловой неустойчивости. Самоускорение процесса развивается, когда величина  $\delta H Z / \alpha T$  находится над кривой

чивость. Для  $\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К и  $\delta HZ = 0,5$  Вт/см<sup>2</sup> неустойчивость развивается при 300 К, если  $\Delta E \geq 0,008$  эВ.

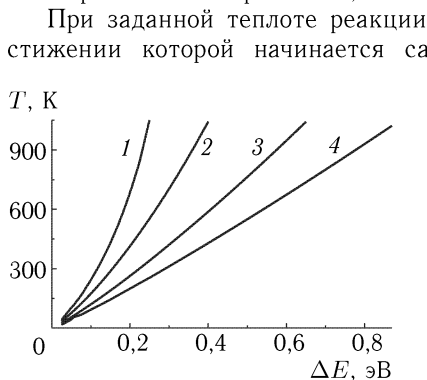
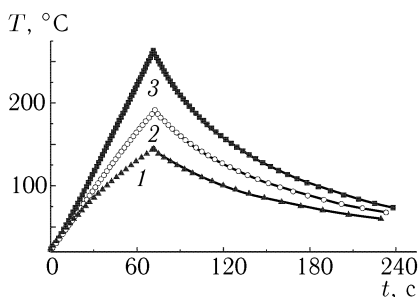


Рис. 7.11. Зависимость температуры, при которой достигается точка перегиба кривой  $T(t)$ , от энергии активации экзотермического процесса. Параметр  $\delta HZ$  [Вт/см<sup>2</sup>]: 3 (1); 10 (2); 100 (3) и 1000 (4). Коэффициент теплоотдачи  $\alpha = 5 \times 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К

т. е. при комнатной температуре поверхности активации близка к 0,1 эВ (рис. 7.12). Видно, что при большой площади контакта монокристалла с плазмой (доля полной площади кристалла, на которой отсутствует защитная пленка, составляет  $\delta = 0,65$ ) самоускорение начинается в момент включения разряда. При травлении полимерных пленок в кислородной плазме энергия активации близка к 0,4 эВ и критическая температура находится около 180 °С.

При нулевой энергии активации самоускорение реакции может быть обусловлено только цепным процессом, поскольку положительная обратная связь между температурой и скоростью реакции при  $\Delta E =$



при увеличении энергии активации (рис. 7.11). Вблизи заданной температуры выполняется следующее правило: чем больше теплота реакции, тем больше энергия активации, для которой возможно ускорение процесса. Для малых энергий активации критическая температура может быть ниже 300 К; при этом точка перегиба в эксперименте не наблюдается (для ее наблюдения необходимо, чтобы поверхность в момент зажигания разряда была охлаждена до криогенных температур). Например, при травлении монокристаллического кремния во фторсодержащей плазме ВЧ-разряда самоускорение нагрева может начинаться сразу после зажигания разряда,

Рис. 7.12. Температура монокристалла кремния размером  $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup> и толщиной 0,47 мм после зажигания ( $t = 0$ ) и выключения ( $t = 70$  с) ВЧ-разряда в смеси  $CF_4 + 10\%O_2$ . Мощность, вкладываемая в разряд, составляет 260 Вт. Давление газа в реакторе — 50 Па. Доля площади монокристалла, на которой отсутствует защитная пленка  $SiO_2$ : 0,04 (1); 0,29 (2) и 0,65 (3)

$= 0$  отсутствует. В настоящее время не существует экспериментальных данных, указывающих на ускорение плазмохимических реакций на поверхности посредством цепного механизма.

**Стабилизация и подавление тепловой неустойчивости.** В калориметрическом эксперименте самоускорение реакции и рост температуры обычно ограничены небольшой толщиной полимерной пленки (не более 2 мкм). Другими механизмами стабилизации температуры и скорости реакции являются тепловое излучение калориметра, диффузионные ограничения, связанные с переносом частиц из разряда к поверхности, а также ограниченная скорость генерации активных частиц в разряде. В настоящее время вопросы диффузионной макрокинетики подробно изучены [7.10]. Превышение температуры калориметра над температурой газа в разряде не является ограничением для уже развившейся неустойчивости, поскольку при  $T > T_g$  мощность кондуктивного теплоотвода растет с температурой калориметра линейно, а мощность тепловыделения реакции — экспоненциально.

Уравнение баланса при высоких температурах, при которых основную роль играют тепловые источники и стоки, экспоненциально зависящие от  $T$ , имеет вид

$$cph(dT/dt) \approx \delta HZ \exp(-\Delta E_1/kT) - (D_E)_0 \exp(-\Delta E_2/kT), \quad (7.14)$$

где индексом 1 обозначена энергия активации химической реакции, а индексом 2 — энергия активации радиационного теплоотвода от полупроводникового кристалла. При любой температуре соотношение мощностей теплового источника и теплового стока определяется знаком выражения  $1 - [(D_E)_0/\delta HZ] \exp[(\Delta E_1 - \Delta E_2)/kT]$ . При  $\Delta E_1 > \Delta E_2$  экспонента убывает с температурой, а при  $\Delta E_1 < \Delta E_2$  — растет. Таким образом, при  $\Delta E_1 > \Delta E_2$  существует температура, при превышении которой теплоотвод излучением не может ограничить скорость нагревания калориметра. В случае  $\Delta E_1 < \Delta E_2$  мощность теплового излучения нарастает с температурой быстрее, чем мощность тепловыделения химической реакции, поэтому нарастание температуры прекращается.

Если температура газа выше критической температуры  $T_c$ , устойчивое травление происходит до момента времени  $t_c$ , в который достигается точка перегиба:

$$t_c \approx (cph/2\alpha) \ln[(T_g - T_0)/(T_g - T_c)], \quad (7.15)$$

где  $T_0$  — начальная температура. Подавление тепловой неустойчивости может быть достигнуто понижением температуры газа в разряде (например, путем охлаждения стенок реактора или добавлением гелия в поток плазмообразующего газа) с тем, чтобы максимальная температура поверхности не достигала критического значения, соответствующего точке перегиба кривой  $T(t)$ . В этом случае время устойчивого травления не ограничено.

Таким образом, особенностью неустойчивостей при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью являются низкие критические

температуры их возникновения. Условия, при которых развиваются неустойчивости, возникают не в области сравнительно высоких температур ( $700 \div 1000$  К), а при  $300 \div 500$  К и, вероятно, при более низких температурах. Это обусловлено достаточно большой концентрацией химически активных частиц в неравновесном разряде.

Наблюдать развитие неустойчивостей удается благодаря тому, что инкремент зависит от теплоемкости единичной площади кристалла. Выбор массивного калориметра позволил замедлить развитие взрывного процесса до характерных времен порядка десятков секунд и изучать динамику неустойчивостей сравнительно простыми средствами. Исходя из соотношений подобия, можно оценить характерные времена аналогичных тепловых процессов для частиц размером  $30$  мкм в разряде при атмосферном давлении (т. е. при том же числе Кнудсена, что и в нашем эксперименте). Получаем  $\tau_1 \sim 0,3$  мс и  $\tau_2 \sim 0,1$  мс, что в сочетании с нефиксированным положением микрочастиц в разряде существенно затрудняет экспериментальное изучение плазмохимических процессов на поверхности.

**Подавление тепловой неустойчивости при ионной бомбардировке.** Итак, имеется два фактора температурной нестабильности, приводящих к развитию неустойчивости: а) ограниченный теплоотвод (или отсутствие теплоотвода) от образца; б) экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры. В отсутствие ионной бомбардировки поверхности проявляются оба эти фактора. При ионной бомбардировке энергия активации плазмохимической реакции уменьшается до нуля вследствие нетермической активации поверхностных процессов и развитие тепловой неустойчивости невозможно из-за отсутствия положительной обратной связи между тепловой и химической подсистемами. При  $\Delta E = 0$  самоускорение реакции могло бы возникнуть только в результате разветвленной цепной реакции на поверхности; при этом температура поверхности может быть постоянной. Однако в настоящее время не существует данных о наблюдении подобных процессов при взаимодействии плазмы с поверхностью.

Выполнение условия  $\Delta E = 0$  экспериментально проверяется следующим образом: сравниваются скорости травления для двух образцов, один из которых приклеен к термостатированному держателю теплопроводящим клеем и имеет температуру, не превышающую  $30 \div 50$  °С, а другой свободно лежит на держателе и нагревается до температур  $200 \div 350$  °С. Если потеря массы в химически активной плазме одинакова для обоих образцов (при одинаковом времени травления), то можно считать, что скорость реакции не зависит от температуры поверхности. При травлении монокристалла кремния в плазме  $\text{SF}_6$  при давлении  $0,3$  Па, при котором плотность потока ионов с энергией  $20$  эВ достигает  $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , скорости травления двух образцов — приклеенного к массивному плоскому держателю (т. е. термостатированного при  $T \leq 30 \div 40$  °С) и неприклеенного (т. е. нагревающегося до  $200 \div 300$  °С) — одинаковы и составляют примерно  $10$  нм/с. От-

существовании зависимости скорости травления от температуры позволяет сделать вывод о равенстве энергии активации нулю.

Еще одним способом установить тот факт, что  $\Delta E = 0$ , является сравнение температурных зависимостей скорости нагревания образцов одинакового размера с разной долей площади поверхности, на которой протекает реакция: их параллельность свидетельствует об отсутствии температурной зависимости скорости реакции. Если же с увеличением площади, на которой идет реакция, наклон зависимости  $D(T)$  уменьшается с температурой, то энергия активации, вероятно, отлична от нуля.

При давлениях порядка 0,1 Па и ниже и плотности ионного потока на поверхность порядка  $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и выше (при энергии ионов не менее 20 эВ) условие  $\Delta E = 0$  выполняется. Переходные режимы, в которых происходит постепенный переход от конечных значений  $\Delta E$  к нулевой энергии активации при увеличении потока ионов (или их энергии), в настоящее время не изучены. Имеются данные о снижении в 2–3 раза энергии активации при травлении металлов (Ti, WTi) во фторсодержащей плазме низкого давления при увеличении потока ионов в несколько раз в диапазоне  $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [7.11]. Для металлов (W, WSi) даже при сравнительно высоком давлении (0,2 Торр), при котором малы как потоки ионов, так и их энергия, переход от травления атомами хлора к травлению в плазме хлора сопровождается снижением энергии активации примерно в 3 раза [7.12].

На рис. 7.13 приведены зависимости температуры кремниевого калориметра с полимерной пленкой (фенолформальдегидная смола толщиной 1,5 мкм) от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении 0,14 Па и двух уровнях ВЧ-мощности  $P_1$ , приложенной к ВЧ-электроду (подложкодержателю) для ускорения ионов: в одном случае мощность отсутствует (при этом поверхность полимера находится под плавающим потенциалом, близким к 20 В), в другом  $P_1 = 40$  Вт (при этом энергия ионов, ускоренных в приэлектродном слое, составляет примерно 200 эВ). Травление проводилось в установке с комбинированным ВЧ-разрядом: генерация плазмы высокой плотности осуществлялась в индукционном ВЧ-разряде на частоте 40,68 МГц в магнитном поле с конфигурацией пробкотрона; ускорение ионов происходило в приэлектродном слое, величина

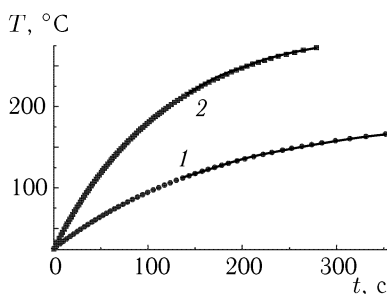


Рис. 7.13. Зависимость температуры калориметра с полимерной пленкой от времени после зажигания кислородного ВЧ-разряда при давлении 0,14 Па. Мощность индукционного ВЧ-разряда — 420 Вт. Мощность на подложкодержателе [Вт]: 0 (1) и 40 (2)

на поля в котором определялась приложенным ВЧ-полем на частоте 13,56 МГц [7.13]. Мощность, вкладываемая в индукционный ВЧ-разряд, в обоих случаях была одинакова и составляла  $P_0 = 420$  Вт. Плотность потока ионов из плазмы на поверхность равнялась примерно  $10^{16}$  см $^{-2}$  · с $^{-1}$ . Скорость уменьшения толщины полимерной пленки  $dh/dt \approx 5$  нм/с при  $P_1 = 0$  и  $dh/dt \approx 10$  нм/с при  $P_1 = 40$  Вт. Разряд выключали после полного удаления пленки с поверхности калориметра. Видно, что точка перегиба на обоих графиках  $T(t)$  отсутствует.

На рис. 7.14 приведены температурные зависимости скорости нагревания калориметров с полимерной пленкой в кислородном разряде. При ненулевом значении энергии активации ( $\Delta E > 0$ ) происходило бы ускорение реакции и сопряженного с ней тепловыделения; при этом наклон температурной зависимости скорости нагрева уменьшался бы с ростом температуры (вплоть до достижения минимума, после прохождения которого начинается рост  $dT/dt$ , т.е. происходит самоускорение реакции окисления полимера). Линейность графиков свидетельствует об отсутствии термической активации травления, т.е. выполнении условия  $\Delta E = 0$ .

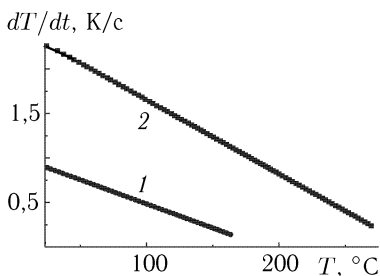


Рис. 7.14. Температурная зависимость скорости нагревания калориметра с полимерной пленкой в кислородном разряде при давлении 0,14 Па. Мощность на подложкодержателе [Вт]: 0 (1) и 40 (2)

получается при травлении монокристалла кремния во фторсодержащей плазме разных газов и газовых смесей ( $CF_4$ ,  $CF_4 + O_2$ ,  $SF_6$ ,  $SF_6 + O_2$ ) низкого давления (0,3 Па) при ионном токе на поверхность порядка 1 мА/см $^2$  и средней энергии ионов 20 эВ. Графики  $T(t)$  и  $dT/dt = f(T)$  в плазме  $SF_6$  приведены в § 7.3.

Формально имеется еще одна возможность подавления тепловой неустойчивости: если под действием ионной бомбардировки теплота реакции существенно уменьшается, нагрев образца за счет тепловыделения реакции становится незначительным и самоускорение реакции невозможно. Снижение теплоты реакции возможно в случае, когда под действием ионной бомбардировки поверхности распыляются слои, состоящие из неполностью прореагировавших продуктов (например, SiF и SiF $_2$  вместо SiF $_4$  при полном превращении). Эксперименты, однако, опровергают это предположение: в § 7.3 будет показано, что теплота реакции  $Si + F \rightarrow SiF_x$  ( $x \leq 4$ ) не становится меньше под действием ионной бомбардировки поверхности.

Таким образом, ионная бомбардировка поверхности снижает энергию активации до нуля и приводит к подавлению тепловой неустойчивости, свойственной экзотермическим реакциям плазмохимического

травления в области более высоких давлений ( $0,1 \div 1$  Торр), где ионная бомбардировка не играет роли из-за низкой степени ионизации газа и низких (тепловых) энергий ионов, достигающих поверхности.

### 7.3. Определение теплоты реакции

Теплотой реакции мы будем называть энергию, выделившуюся при вступлении в химическую реакцию 1 г твердого вещества. В тех случаях, когда плазмохимическая реакция на поверхности приводит к образованию летучих продуктов, масса твердого вещества, участвовавшая в реакции, определяется взвешиванием калориметра до и после процесса (иногда взвешивание образца проводят непосредственно в ходе реакции с помощью специальных микровесов различных типов). Общую массу активных частиц разряда, вступивших в реакцию, определить трудно. Условия в разряде и на поверхности неравновесны, состав реагентов и продуктов реакции не всегда известен. Состав продуктов реакции может зависеть от параметров разряда; при этом он существенно отличается от состава, получающегося из тех же реагентов в отсутствие плазмы. Например, при окислении полимерных пленок в кислородном разряде продуктами реакции обычно являются не только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , как в случае полного сгорания, но и  $\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$  и т. д. Для большинства плазмохимических реакций на поверхности значение теплоты реакции неизвестно.

Теплоту плазмохимических реакций на поверхности определяют с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [7.14–7.16]. Инертный калориметр применяется для того, чтобы найти энергию, переданную из разряда на поверхность, на которой не протекает химическая реакция и отсутствует сопутствующее ей тепловыделение. Затем эту энергию вычитают из полной энергии, поглощенной активным калориметром в результате совместного действия двух тепловых источников — молекулярной теплопроводности и химической реакции.

Для нахождения теплоты реакции надо с помощью выражения (7.4) определить величину  $D_r$ , а затем проинтегрировать ее по времени. Способ определения подынтегрального выражения зависит от того, какую часть полной тепловой энергии, переданной калориметру в разряде, составляет теплота химической реакции. Рассмотрим области применимости трех возможных способов.

1. Пусть температуры активного  $T_1$  и инертного  $T_2$  калориметров в момент выключения разряда существенно отличаются: значение  $|T_1 - T_2|$  по порядку величины сравнимо с  $|T_2 - T_0|$ , где  $T_0$  — начальная температура. Подобная ситуация является характерной для случаев, когда: а) теплота реакции велика; б) реакция идет на всей поверхности калориметра или на ее значительной части; в) реакция продолжается достаточно долго. Непосредственное сравнение зависимостей  $T(t)$  для активного и инертного калориметров с целью нахождения разности температур, обусловленной химической реакцией, невозможно и,

как будет показано ниже, ведет к систематической ошибке. Из (7.2) получаем  $D_r = D_1 - D_g + D_E$ . Доля теплоты реакции  $\delta H$ , переданная калориметру, определяется путем интегрирования функции  $D_r$  по времени, в течение которого идет химическая реакция (верхний предел интегрирования в этом случае равен времени поддержания разряда):

$$\delta H = \frac{\int_0^t [c_{Si}\rho_{Si}h_{Si}(dT_1/dt) - 2\alpha(T_g - T_1) + D_e]S dt}{\rho_m \int_0^t (dh_m/dt) dt}, \quad (7.16)$$

где индексом Si обозначен калориметр; индексом  $m$  — реагирующий материал, нанесенный на его поверхность;  $S$  — площадь образца. Интегрирование проводится с использованием зависимости  $T_1(t)$ . Для определения величины  $\delta H$  необходимо найти массу прореагировавшего вещества —  $\rho_m \Delta h$ , — стоящую в знаменателе (7.16). Если в результате реакции образуются летучие соединения, которые уходят с поверхности в газовую фазу, достаточно взвесить калориметр до и после его пребывания в разряде. Температурная зависимость  $D_E(T)$  определяется по кинетике остывания калориметра после выключения разряда [7.16, 7.17]. Введение множителя  $0 < \delta \leq 1$  связано с тем, что не вся энергия, выделяющаяся в ходе реакции, передается твердому телу. Распределение этой энергии между твердым телом и продуктами реакции, десорбирующимися с поверхности, неизвестно.

Для определения  $\alpha$  и  $T_g$  применяется инертный калориметр, на поверхности которого химическая реакция не идет. Соответствующее уравнение теплового баланса не содержит слагаемого  $D_r$ :

$$D_2 \equiv (c\rho h)_2(dT_2/dt) = D_g - D_e. \quad (7.17)$$

Инертность поверхности достигается путем нанесения тонких защитных покрытий, не вступающих в химическую реакцию в условиях конкретного эксперимента. Если лимитирующей стадией теплообмена нейтрального газа с поверхностью является диффузионная, то коэффициент  $\alpha$  не зависит от материала поверхности. Для этого необходимо, чтобы выполнялось условие  $Nu \cdot K_p \ll \gamma_a$ , где  $Nu = \alpha L / \lambda$  — число Нуссельта,  $L$  — характерный размер калориметра,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа;  $K_p = \lambda_p / L$  — число Кнудсена,  $\lambda_p$  — длина свободного пробега частиц газа;  $\gamma_a$  — коэффициент аккомодации кинетической энергии частиц при столкновении с поверхностью.

Определение коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  и температуры газа  $T_g$  за пределами теплового пограничного слоя включает следующие операции: а) регистрацию нестационарной температуры  $T_2(t)$  инертного калориметра в разряде; б) дифференцирование функции  $T_2(t)$  по времени и построение температурной зависимости  $D_2(T)$ ; в) экспериментальное обоснование того, что неучтенные тепловые источники отсутствуют и не влияют на температурную кинетику калориметра (т. е. калори-



метр действительно является каталитически и химически инертным). Дифференциальный характер калориметрических измерений проявляется в данном случае в том, что с помощью инертного калориметра определяется вычитаемое под интегралом, включающее кинетические параметры температурного сканирования ( $\alpha$  и  $T_g$ ), одинаковые для обоих калориметров.

Данный способ является наиболее общим и может применяться в случае, когда активный и инертный калориметры обладают несколькими отличающимися свойствами (например, изготовлены из разных материалов, имеют разные массы и размеры).

2. Пусть температуры активного и инертного калориметров отличаются очень мало:  $|T_1 - T_2| \ll |T_2 - T_0|$ . Это возможно в тех случаях, когда: а) теплота реакции мала; б) химическая реакция идет на площади, составляющей малую часть всей площади активного калориметра; в) продолжительность реакции невелика. Все тепловые источники и стоки для активного и инертного калориметров практически одинаковы (за исключением искомого источника  $D_r$ , действующего только на активной поверхности). В этом случае  $D_r(T) = D_1(T) - D_2(T)$  и  $\delta H$  определяется следующим образом:

$$\delta H = \frac{\int_0^t (D_1 - D_2) S dt}{\rho_m \int_0^t (dh_m/dt) dt}. \quad (7.18)$$

Подобная ситуация реализуется при выполнении трех условий: а) калориметры нагреваются за счет молекулярной теплопроводности в режиме диффузионных ограничений, когда свойства поверхности не играют роли; б) оба калориметра имеют одинаковые массы и размеры; в) радиационный теплоотвод от обоих калориметров одинаков, поскольку они изготовлены из одного материала, а прозрачная защитная пленка на инертном калориметре имеет очень малую толщину:  $h_f \ll \lambda/4n_f$  (где индекс  $f$  обозначает пленку). Длина волны теплового излучения определяется формулой Вина:  $\lambda = 2898/T$ , где  $\lambda$  выражается в микрометрах, а температура — в кельвинах. Например, при  $T \approx 600$  К толщина защитной пленки с показателем преломления  $n = 1,5$  должна удовлетворять неравенству  $h_f \ll 0,8$  мкм. При этом влияние пленки на излучательные свойства образца пренебрежимо мало и коэффициент теплового излучения инертного калориметра практически не отличается от коэффициента излучения активного.

В данном случае дифференциальный характер калориметрических измерений проявляется непосредственно, поскольку под интегралом стоит разность тепловых мощностей, нагревающих активный и инертный калориметры.

3. В первой работе по сканирующей калориметрии в разряде — [7.14] — сравнивались температуры  $T_1$  и  $T_2$ , определенные в один

и тот же момент времени (в момент завершения реакции активных частиц плазмы с тонкой полимерной пленкой на поверхности калориметра), что формально позволяет найти дополнительную тепловую энергию, переданную активному калориметру:

$$\delta H = (cph)_1 T_1 - (cph)_2 T_2. \quad (7.19)$$

Однако подобный способ определения  $\delta H$  можно применять только в случае, когда малы как разность температур двух калориметров ( $|T_1 - T_2| \ll |T_2 - T_0|$ ), так и время горения разряда. В большинстве остальных случаев он вносит в результат систематическую ошибку: поскольку в каждый момент времени температуры калориметров отличаются, постольку отличаются и тепловые потоки, обусловленные молекулярной теплопроводностью, а также тепловые потери, связанные с радиационным теплоотводом. Более нагретый активный калориметр получает меньшую мощность за счет молекулярной теплопроводности, но теряет больше мощности за счет теплового излучения. В результате происходит занижение определяемой таким образом теплоты реакции по сравнению с ее действительным значением.

Для устранения указанной ошибки необходимо сравнивать не зависимости  $T(t)$ , а скорости нагревания  $dT/dt$  или плотности мощности  $D$ , нагревающей калориметры. Кроме того, сравнение должно проводиться не в одни и те же моменты времени, а при одинаковых температурах калориметров. Только тогда тепловые потоки из разряда вследствие теплопроводности газа и тепловые потери вследствие излучения будут одинаковы для обоих калориметров. Учитывая сказанное, можно определить калориметр сравнения следующим образом: это химически и каталитически инертный калориметр, температура поверхности которого в каждый момент совпадает с температурой активного калориметра.

**Теплота реакции окисления полимера.** Реакция окисления состоит в разрыве полимерных цепей под действием атомарного кислорода и излучения разряда и образовании летучих продуктов, которые десорбируются в газовую фазу (в случае полного превращения ФФС этими продуктами являются  $H_2O$  и  $CO_2$ ). Данная реакция является экзотермической, а ее скорость растет с температурой поверхности по аррениусовскому закону.

Кристалл с нанесенной на его поверхность полимерной пленкой помещается на оси цилиндрического реактора. После зажигания ВЧ-разряда в кислороде (при давлении 50 Па) регистрируется зависимость  $T(t)$ , показанная на рис. 7.5. После полного удаления полимерной пленки с поверхности разряд выключается. Затем тот же кристалл в качестве инертного калориметра сравнения нагревается в разряде при тех же условиях и снова измеряется зависимость  $T(t)$ . Температура нейтрального газа за пределами теплового пограничного слоя вокруг калориметра, определенная по кинетике нагревания инертного калориметра, составляет  $420^\circ C$  при  $P = 300$  Вт и  $350^\circ C$  при  $P = 200$  Вт.

При температурах  $\leq 200 \div 250^\circ\text{C}$  монокристалл кремния имеет пренебрежимо малые тепловые потери излучением, тогда как у полимеров присутствует ряд сильных полос поглощения света в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне. Из-за этого инертный калориметр вначале нагревается быстрее, чем кристалл с пленкой. С повышением температуры растет скорость химической реакции и связанного с ней тепловыделения. Прохождение первой точки перегиба кривой  $T(t)$  для калориметра с пленкой свидетельствует о начале заметного тепловыделения плазмохимической реакции. В результате на активном калориметре регистрируется дополнительное (по сравнению с инертным калориметром) тепловыделение мощностью до  $0,5 \div 0,7 \text{ Вт/см}^2$ .

На поверхности кристалла кремния имеется пленка естественного окисла толщиной около 10 нм, поэтому дальнейшего его окисления при сравнительно низких температурах данного эксперимента не происходит (это показано эллипсометрическими измерениями толщины окисной пленки после пребывания кристалла в разряде в течение 30 мин).

Проблема учета излучательных потерь энергии калориметром с пленкой состоит в том, что толщина пленки уменьшается во времени (или при повышении температуры). В результате точное экспериментальное определение температурной зависимости  $(D_E)_1$  провести трудно: нужно измерить мощность тепловых потерь для кристаллов с пленками разной толщины, причем для каждой толщины измерение надо проводить при определенной температуре. Температурные зависимости радиационного теплоотвода получены для калориметров с пленками трех разных толщин. При вычислении интеграла (7.16) данные для калориметра с наиболее толстой пленкой использовались в диапазоне температур  $20 \div 180^\circ\text{C}$ , с пленкой средней толщины — в диапазоне  $180 \div 260^\circ\text{C}$ , с наиболее тонкой пленкой — при температурах  $T > 260^\circ\text{C}$ .

Дополнительная тепловая энергия, которую активный калориметр получает при плазмохимическом окислении полимерной пленки (ФФС), составляет  $\Delta Q_{\text{chem}} = 6,76 \text{ Дж/см}^2$  при вкладываемой мощности  $P = 300 \text{ Вт}$  и  $\Delta Q_{\text{chem}} = 6,79 \text{ Дж/см}^2$  при  $P = 200 \text{ Вт}$ . Тепловыделение химической реакции превышает 30% энергии ( $\sim 20 \text{ Дж/см}^2$ ), переданной инертному калориметру из разряда за время, в течение которого пленка на активном калориметре полностью окисляется.

Теплота реакции плазмохимического окисления ФФС составляет  $\delta H = 2,68 \cdot 10^4 \text{ Дж/г}$  при  $P = 300 \text{ Вт}$  и  $\delta H = 2,69 \cdot 10^4 \text{ Дж/г}$  при  $P = 200 \text{ Вт}$ . Среднее значение по пяти образцам равно  $\delta H = (27 \pm 1) \text{ кДж/г}$ . Энтальпия полного сгорания ФФС в калориметрической бомбе в атмосфере молекулярного кислорода составляет  $\sim 2,8 \times 10^4 \text{ Дж/г}$  [7.18, 7.19]. В данном случае работа расширения пренебрежимо мала, поскольку количество атомов, вступивших в реакцию, близко к количеству молекул, образовавшихся в реакции. Близость значений  $\delta H$ , полученных при окислении пленки в плазме, и теплоты

полного сгорания в нагретом кислороде не означает, что  $\delta \approx 1$ . В неравновесной плазме образование атомарного кислорода из молекулы  $O_2$  происходит не путем термической диссоциации на поверхности калориметра, а в результате электронного удара в объеме разряда. Поэтому теплота реакции окисления полимера атомарным кислородом должна составлять примерно  $6,5 \cdot 10^4$  Дж/г. Отсюда получаем следующую оценку:  $\delta \geq 0,4$ . Часть энергии, не регистрируемая калориметром, может уноситься продуктами реакции, у которых возбуждены электронные и колебательные уровни. Возможна также десорбция неполностью окисленных фрагментов макромолекул (мономерных звеньев, молекулярного водорода и т. д.). На каждый удаленный фрагмент  $C_7H_6O$  макромолекулы ФФС  $(C_7H_6O)_n$  (где  $n > 100$ ) приходится около 30 эВ энергии, переданной калориметру. Для полного окисления необходимо, чтобы в реакцию вступили  $9,4 \cdot 10^{22}$  атомов кислорода на 1 г полимера. При вступлении каждого атома кислорода в реакцию в калориметре выделяется энергия  $\sim 2$  эВ. Это оценка снизу, поскольку обычно окисление полимера не является полным и пленка удаляется при участии меньшего числа атомов кислорода.

**Теплота реакции атомарного фтора с кремнием.** При диссоциации в разряде тетрафторметана ( $CF_4$ ) образуется атомарный фтор, вступающий в химическую реакцию с монокристаллическим кремнием. Реакция  $4F + Si \rightarrow SiF_4$  является экзотермической и приводит к образованию летучего соединения, которое легко десорбируется с поверхности. Представления о механизме и кинетике этой реакции обсуждаются в обзорах [7.20, 7.21].

Температура, до которой в цилиндрическом реакторе в ВЧ-разряде в смеси  $CF_4 + 10\%O_2$  за фиксированное время нагревается монокристалл кремния (рис. 7.12), растет с увеличением доли площади  $\eta$ , свободной от защитной пленки диоксида кремния. В момент выключения разряда температура калориметра определяется линейной аппроксимацией:  $T_{\max} [^\circ C] \approx 136 + 189\eta$ . Вследствие разных температур калориметров разность тепловых потоков, обусловленных молекулярной теплопроводностью газа, для калориметров с  $\eta = 0,038$  и  $\eta = 0,65$  при  $t = 70$  с составляет величину  $\Delta(D_g) \approx 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>.

На рис. 7.15 приведены температурные зависимости скорости нагревания калориметра в разряде и его остывания после выключения разряда. Аппроксимируя данные для инертного калориметра линейной зависимостью, получаем

$$dT_2/dt = 2,47 - 8,905 \cdot 10^{-3} T [^\circ C] \quad (7.20)$$

с коэффициентом корреляции 0,996. С помощью выражения (7.20) находят параметры второго слагаемого под интегралом в (7.16): температура нейтрального газа в разряде  $T_g \approx 280$  °С; коэффициент теплоотдачи  $\alpha \approx 3,6 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> · К. По кинетике остывания кристаллов после выключения разряда определяют температурную зависимость

излучаемой мощности, входящую в подинтегральное выражение (7.16):

$$D_e [\text{Вт/см}^2] \approx 3,8 \cdot 10^4 \exp(-6500/T), \quad (7.21)$$

где температура выражена в кельвинах. Радиационные потери одинаковы для всех кристаллов, несмотря на присутствие на них пленок  $\text{SiO}_2$  разной площади, поскольку пленка имеет оптическую толщину, малую по сравнению с длинами волн в ИК-области спектра.

Результаты взвешивания двух серий образцов до и после травления в разряде представлены на рис. 7.16. Изменение массы пропорционально доле площади кристалла  $\eta$ , с которой удалена защитная пленка окисла. Видно, что образец, принятый в качестве инертного ( $\eta = 0,038$ ), в действительности также уменьшился в массе, поскольку: а) пленка  $\text{SiO}_2$  травится во фторсодержащем разряде с образованием летучих продуктов, хотя и намного медленнее, чем кремний; б) на периметре калориметра имеется небольшая площадь кристалла, не покрытая защитной пленкой. Чтобы уменьшить влияние этой систематической погрешности, для вычисления теплоты реакции использованы только данные, относящиеся к калориметрам с наибольшими значениями  $\eta$ . Кроме того, из полного уменьшения массы образца вычиталось изменение массы, связанное с уменьшением толщины пленки окисла (медленное травление пленки практически не дает вклада в теплоту реакции).

Для пяти образцов с разными  $\eta$  (в диапазоне от 0,38 до 0,65) получено значение переданной калориметру теплоты реакции  $\delta H = (31 \pm \pm 2)$  кДж/г. На каждый удаленный с поверхности монокристалла атом Si приходится выделившаяся энергия 9 эВ. Эта величина примерно

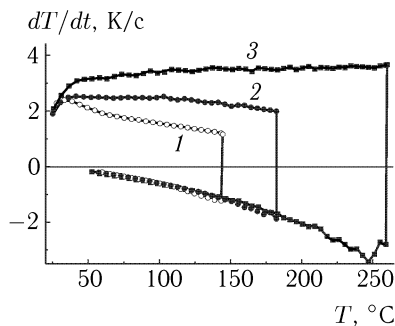


Рис. 7.15. Температурная зависимость скорости нагревания калориметра после зажигания ( $dT/dt > 0$ ) и остывания после выключения ( $dT/dt < 0$ ) разряда в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Условия и обозначения, как на рис. 7.12

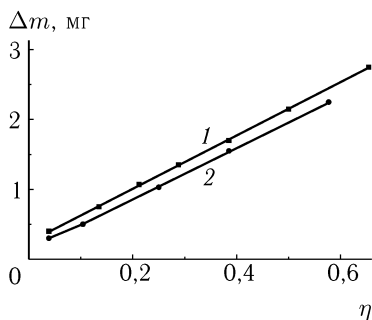


Рис. 7.16. Зависимость потери массы от величины  $\eta$  для кремниевых калориметров в ВЧ-разряде в смеси  $\text{CF}_4 + 10\% \text{O}_2$  при давлении 50 Па. Время горения разряда [с]: 70 (1) и 60 (2). Погрешность взвешивания составляет  $\pm 0,1$  мг

на 30% выше, чем значение  $\delta H = (24,4 \pm 1,3)$  кДж/г, полученное без учета разных  $D_g$  и  $D_E$  для инертного и активного калориметров (т. е. по способу 3) [7.14].

Теплота реакции атомарного фтора с кремнием, определенная на основе термодинамики по правилу Гесса, составляет 41,8 кДж/г (по отношению к массе кремния, вступившего в реакцию). В расчете учтены теплота испарения монокристалла кремния и теплота образования  $\text{SiF}_4$ . Работа  $p\Delta V$  в данном случае пренебрежимо мала (здесь  $p$  — давление в реакторе;  $\Delta V$  — изменение объема, занятого продуктами реакции, по отношению к исходным реагентам).

Таким образом, экспериментально определенная величина  $\delta H$  в плазме составляет примерно 74% расчетной теплоты реакции. Причины отличий пока не установлены и могут быть связаны с десорбцией частиц  $\text{SiF}_x$  (где  $x \leq 4$ ) и возбужденных продуктов реакции  $(\text{SiF}_4)^*$ , а также с тем, что на поверхности одновременно протекают не только изучаемая экзотермическая, но некоторая дополнительная эндотермическая реакция. Для получения полной схемы превращения энергии необходима информация о превращениях частиц.

#### **Теплота ионно-стимулированной реакции фтора с кремнием.**

Особенность ионно-стимулированной плазмохимической реакции травления кремния во фторсодержащей плазме при потоке ионов с энергией  $10 \div 100$  эВ и плотностью  $10^{15} \div 10^{16}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> состоит в отсутствии температурной зависимости ее скорости, т. е. в равенстве нулю энергии активации:  $\Delta E = 0$ . Причиной этого являются следующие процессы: а) нетермическая активация реакции: каждое единичное столкновение иона с поверхностью приводит к генерации избыточных (неравновесных) фононов, радиальный поток которых на участке с размером  $\sim 1$  нм в течение времени  $\sim 1$  пс вызывает резкое увеличение вероятности реакции; б) локальное кратковременное повышение температуры в области столкновения и выделения энергии иона (температура поверхности при этом может превышать 1000 К).

На рис. 7.17 показаны зависимости температуры кремниевых калориметров площадью 20 см<sup>2</sup> от времени после зажигания ВЧ-разряда в гексафториде серы ( $\text{SF}_6$ ) при давлении 0,3 Па в установке с комбинацией двух пространственно разделенных ВЧ-разрядов, назначение одного из которых — генерация плотной плазмы, а назначение второго — ускорение ионов в приэлектродном слое [7.13]. Часть поверхности каждого из калориметров закрыта защитной пленкой  $\text{SiO}_2$ , скорость травления которого примерно на два порядка меньше скорости травления кремния (например, в плазме  $\text{SF}_6$  при давлении 0,3 Па скорость травления кремния составляет 13 нм/с, а скорость травления  $\text{SiO}_2$  — всего лишь 0,17 нм/с). Доля площади поверхности  $\eta$ , с которой удалена защитная пленка, меняется от  $\eta = 0$  до  $\eta = 0,9$ . На открытой поверхности кристалла происходит плазмохимическая реакция  $\text{F} + \text{Si} \rightarrow \text{SiF}_4$  и выделяется тепловая энергия. Роль ионной бомбардировки заклю-

чается в ускорении поверхностных процессов, определяющих скорость реакции. Скорость травления кремния в разряде составляет 9 нм/с для образца с  $\eta = 0,9$  (полная масса удаленного кремния равна  $\Delta m = 6,7$  мг) и 9,5 нм/с для образца с  $\eta = 0,5$  ( $\Delta m = 4,8$  мг).

На рис. 7.18 приведены температурные зависимости  $D(T)$  при воздействии фторсодержащей плазмы ВЧ-разряда в  $\text{SF}_6$  при давлении 0,3 Па на поверхность монокристалла кремния и вкладываемой мощности  $D$ , передаваемой в момент зажигания разряда (при  $t = 0$  и  $T = 25^\circ\text{C}$ ), при переходе от образца к образцу с разной долей открытой поверхности:  $D(25) = 0,03$  Вт/см<sup>2</sup> при  $\eta = 0$ ,  $D(25) = 0,09$  Вт/см<sup>2</sup> при  $\eta = 50\%$  и  $D(25) = 0,13$  Вт/см<sup>2</sup> при  $\eta = 90\%$ , т. е. мощность возрастает в несколько раз. В данном случае на поверхности действуют два тепловых источника: ионная бомбардировка и тепловыделение реакции. Экспериментально показано, что в плазме аргона при ионной бомбардировке на каждую из поверхностей (Si и SiO<sub>2</sub>) передается одинаковая мощность. Будем считать, что и в плазме SF<sub>6</sub> ионная бомбардировка передает на обе поверхности — как инертного ( $\eta = 0$ ), так и активного ( $0 < \eta < 1$ ) калориметров — одинаковую мощность. Тогда рост скорости нагревания с увеличением открытой поверхности кристалла обусловлен увеличением тепловыделения химической реакции. Нейтральный газ при столь низких давлениях не играет роли в теплообмене, поскольку а) из-за большой длины свободного пробега молекул газ как в разряде, так и в его отсутствие имеет температуру стенок; б) коэффициент теплоотдачи при давлении 0,3 Па по порядку величины составляет всего лишь  $10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup> · с, поэтому теплоотвод от кристалла осуществляется только через контакты с держателем.

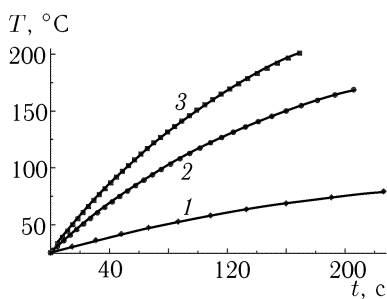


Рис. 7.17. Зависимость температуры кристалла кремния от времени после зажигания ВЧ-разряда в плазме  $\text{SF}_6$  при давлении 0,3 Па. Доля поверхности кристалла, свободной от защитной пленки  $\text{SiO}_2$  [%]: 0 (1), 50 (2), 90 (3)

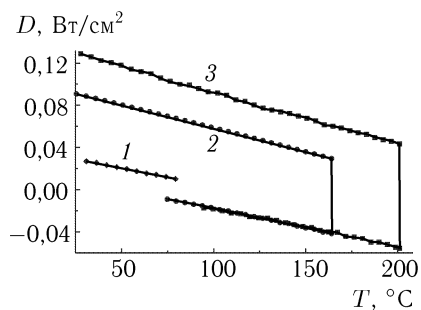


Рис. 7.18. Температурная зависимость мощности нагрева кристалла кремния во фторсодержащей плазме ВЧ-разряда в  $\text{SF}_6$  при давлении 0,3 Па. Доля поверхности кристалла, свободной от защитной пленки  $\text{SiO}_2$  [%]: 0 (1), 50 (2), 90 (3)

Тепловое излучение можно не учитывать, поскольку максимальная температура активного калориметра составляет лишь  $200^\circ\text{C}$  (в гл. 3 было показано, что теплоотвод излучением от тонкого монокристалла кремния становится заметным при температурах, превышающих  $200 \div 250^\circ\text{C}$ ).

Теплоту реакции и в данном случае нельзя определять наиболее простым методом — по разности температур активного и инертного калориметров в момент, соответствующий выключению разряда при нагревании активного калориметра. Дело в том, что в любой момент времени температура активного калориметра выше температуры инертного, поэтому мощность теплоотвода от активного калориметра в держатель выше, чем от инертного. За одно и то же время активный калориметр теряет больше энергии, чем инертный. Эту разницу тепловых потерь необходимо учитывать при вычислениях теплоты реакции.

Уравнения баланса мощности для активного и инертного калориметров имеют вид

$$D_a = D_i + D_R - (D_l)_a, \quad (7.22)$$

$$D_{\text{in}} = D_i - (D_l)_{\text{in}}. \quad (7.23)$$

Здесь индексы «а» и «in» обозначают активный и инертный калориметры;  $D_i$  — мощность, передаваемая вследствие ионной бомбардировки;  $D_R$  — мощность тепловыделения химической реакции;  $D_l$  — мощность тепловых потерь вследствие контактного теплоотвода в держатель образца, определяемая выражением  $D_l = \alpha(T - T_0)$ , где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи,  $T_0$  — температура держателя.

Вычитая (7.23) из (7.22), получаем

$$D_R = D_a - D_{\text{in}} + \alpha(T_a - T_{\text{in}}). \quad (7.24)$$

Проинтегрировав (7.24), находим приращение температуры активного калориметра  $(\Delta T)_R$ , обусловленное тепловыделением химической реакции:

$$(\Delta T)_R = (\Delta T)_{\text{ex}} + (\alpha/cph) \int_0^t (T_a - T_{\text{in}}) dt, \quad (7.25)$$

где  $(\Delta T)_{\text{ex}}$  — экспериментально измеренная разность температур активного и инертного калориметров в момент завершения травления. Второе слагаемое в правой части (7.25) представляет собой поправку  $\Delta T$ , введение которой связано с неодинаковыми тепловыми потерями калориметров. Величина поправки может быть сравнимой с  $(\Delta T)_{\text{ex}}$ . Например, для образца с  $\eta = 0,9$  получаем  $(\Delta T)_{\text{ex}} = 129,7^\circ\text{C}$  и  $\Delta T = 63,1^\circ\text{C}$ , а для образца с  $\eta = 0,5$  —  $(\Delta T)_{\text{ex}} = 92,5^\circ\text{C}$  и  $\Delta T = 55,5^\circ\text{C}$ . По измеренной массе удаленного слоя кремния находим теплоту реакции:  $45$  кДж/г при  $\eta = 0,9$  и  $49$  кДж/г при  $\eta = 0,5$ . Для образца площадью  $10$  см<sup>2</sup> с  $\eta = 0,5$ , но при другой ВЧ-мощности, вкладываемой



в разряд (400 Вт), получены значения  $(\Delta T)_{\text{ex}} = 100,3^\circ\text{C}$  и  $\Delta T = 66,1^\circ\text{C}$ ; теплота реакции составляет 43 кДж/г. Итак, на каждый удаленный с поверхности атом кремния приходится переданная калориметру энергия, равная примерно 13 эВ.

Полученное значение является верхней границей теплоты реакции, поскольку может включать в себя также и вклад рекомбинации радикалов на поверхности кремния. Если ионная бомбардировка способна снижать до нуля энергию активации химической реакции, то естественно предположить, что и на реакцию рекомбинации радикалов она может оказать аналогичное влияние. В подобном случае с помощью калориметрии нельзя разделить вклады реакции травления кремния и рекомбинации радикалов в тепловую мощность, поскольку температурные зависимости мощности, передаваемой калориметру при протекании обоих процессов, одинаковы. С другой стороны, вероятность того, что рекомбинация радикалов происходит более эффективно на поверхности, с которой удалена пленка  $\text{SiO}_2$ , невелика, поскольку как поверхность кремния, так и поверхность окисла покрыты пленкой продуктов реакции и рекомбинация фактически происходит на поверхностях с одинаковым составом.

Таким образом, теплота химической реакции при ионной бомбардировке поверхности не уменьшается по сравнению с теплотой той же реакции в отсутствие бомбардировки.

## 7.4. Определение скорости реакции

Связь между скоростью химической реакции  $\rho(dh/dt)$ , приводящей к уменьшению толщины пленки или кристалла, и скоростью ее тепловыделения имеет вид  $D_r = H\rho(dh/dt)$ , где  $\rho$  и  $dh/dt$  — плотность и скорость изменения толщины реагирующего материала соответственно. Будем считать, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры. Определив мощность тепловыделения реакции, можно найти ее скорость в любой момент времени (или при любой температуре в диапазоне сканирования). Для материалов, травление которых происходит послойно, это очевидное утверждение. К подобным материалам относятся элементарные полупроводники, а также металлы.

Описывать травление послойной моделью можно, если реакция идет только в поверхностном слое, толщина которого много меньше толщины материала; химический состав и структура твердого материала за пределами поверхностного слоя в ходе реакции сохраняются. При этом уменьшение массы образца соответствует уменьшению его геометрической толщины:  $dm/dt = \rho dh/dt$  (где  $\rho$  — исходная плотность материала). При травлении двойных и более сложных полупроводников и металлических сплавов вначале может происходить обогащение поверхности одним из элементов, после чего травление становится послойным. Для материалов с надмолекулярной структурой (полимеры, керамика) травление может носить более сложный объемный харак-

тер, если реагенты проникают на глубину, сравнимую с толщиной образца; при этом уменьшение массы происходит вследствие изменения не только толщины, но и плотности материала. Поэтому для каждого конкретного материала необходимо учитывать модель, в соответствии с которой происходит уменьшение массы и тепловыделение реакции.

**Скорость травления кремния.** Реакция взаимодействия атомарного фтора с кристаллом кремния происходит в поверхностном слое толщиной порядка 10 нм, аналогично механизму окисления металлов, описываемому моделью Кабреры–Мотта [7.22, 7.23]. Соответствующие кинетика нагревания и температурные зависимости  $dT/dt$  были приведены на рисунках 7.12 и 7.15.

Константы скорости  $k_2$  тепловыделения химической реакции  $4F + Si \rightarrow SiF_4$  растут с увеличением открытой площади кристалла  $\eta$ :  $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для образца с  $\eta = 0,14$ ;  $k_2 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при  $\eta = 0,38$  и  $k_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $\eta = 0,65$ . Температурные зависимости  $D_R(T)$  для нескольких образцов показаны на рис. 7.19. Энергия активации тепловыделения на низкотемпературном участке составляет  $\Delta E = (135 \pm 12) \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ , а на высокотемпературном участке вдвое ниже:  $\Delta E = (65 \pm 7) \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ . Полученные энергии активации характеризуют не только процесс тепловыделения, но и химическую реакцию. Энергия активации травления Si в  $CF_4$  в диапазоне  $40 \div 160^\circ\text{C}$  равна 0,13 эВ [7.24]. В другой работе — [7.25] — получено значение 0,11 эВ.

Низкие активационные барьеры плазмохимической реакции обусловлены тем, что некоторые ее стадии идут в результате нетермического возбуждения (например, образование свободных радикалов в разряде; туннелирование электронов и диффузия ионов фтора в электрическом поле сквозь пленку нанометровой толщины на поверхности; ионное распыление этой пленки, состоящей из продуктов реакции; полевая десорбция отрицательно заряженных продуктов реакции и т. д.). Причина появления двух ветвей зависимости  $D_R(T)$  состоит, вероятно, в изменении механизма реакции при повышении температуры, хотя обычная схема двухстадийного процесса с разными энергиями активации не может объяснить существование излома (моделирование пока-

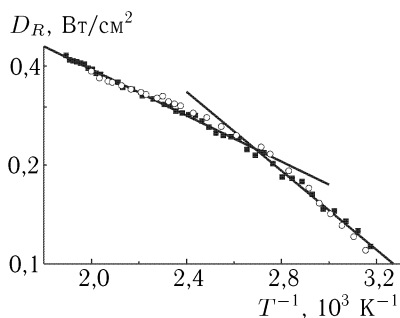


Рис. 7.19. Температурная зависимость плотности мощности, выделяемой в ходе плазмохимической реакции взаимодействия фтора с монокристаллом кремния. График построен в аррениусовых координатах. Наклоны соответствуют энергиям активации  $65 \pm 7 \text{ мэВ}$  для высокотемпературного участка и  $135 \pm 12 \text{ мэВ}$  для низкотемпературного

зывает, что для процесса из двух последовательных стадий с энергиями активации 135 мэВ и 65 мэВ результирующая зависимость является выпуклой, не имеет линейных участков и отчетливого излома).

**Скорость травления полимерной пленки.** В случае полимерных пленок (ФСС и полиимида) имеются следующие основания считать травление послойным: а) спектры пропускания структуры пленка–подложка, полученные на разных этапах травления пленки (до начала, а также после удаления половины и трех четвертей исходной толщины), содержат полосы поглощения одних и тех же функциональных групп полимера; б) неизменным сохраняется показатель преломления оставшейся пленки (он определяется по интерференционной картине в спектрах пропускания в среднем ИК-диапазоне); в) измерение скорости травления двумя независимыми методами дает близкие результаты. Рассмотрим эксперимент, в котором определение толщины полимерной пленки в ходе реакции проведено с помощью теплового и оптического методов [7.16].

На рис. 7.20 приведены две временные зависимости коэффициентов отражения света (интерферограммы), полученные одновременно в отраженном свете при зондировании структуры кремний–полимер (ФСС) с момента зажигания ВЧ-разряда в кислороде. Аналогичные интерферограммы получены при травлении полиимидной пленки. Для регистрации интерферограмм использованы два He–Ne лазера с разными длинами волн (0,633 нм и 1,15 мкм) и два фотоприемника.

Осцилляции коэффициента отражения на длине волны  $\lambda = 633$  нм обусловлены уменьшением толщины пленки  $h_f$ . Сдвиг интерферограммы на одну полосу соответствует уменьшению толщины на  $\Delta h_f =$

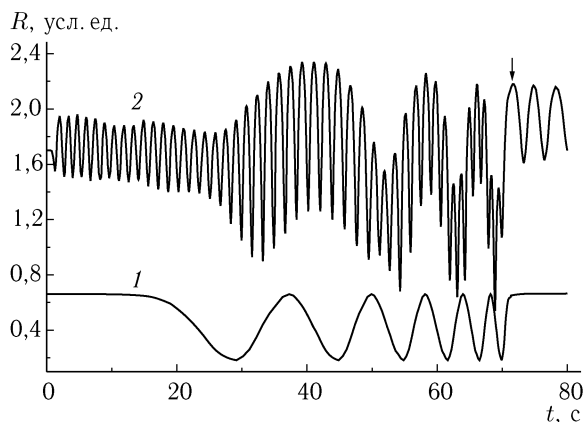


Рис. 7.20. Коэффициент отражения света от монокристалла кремния толщиной 0,5 мм, покрытого прозрачной полимерной пленкой толщиной 1,2 мкм, после зажигания разряда в кислороде ( $p = 50$  Па;  $P = 180$  Вт). Длина волны He–Ne лазера [мкм]: 0,633 (1) и 1,15 (2). Стрелкой указан момент полного удаления пленки с поверхности

$= \lambda/2n_f \approx 0,2$  мкм (для исследуемых полимеров показатель преломления  $n_f \approx 1,6$ ). Начальная толщина пленки  $h_0 \approx 1,2$  мкм. После удаления пленки с поверхности (при  $t \geq 72$  с) коэффициент отражения принимает постоянное значение. Кремний непрозрачен для излучения с  $\lambda = 633$  нм (его коэффициент поглощения составляет примерно  $4 \times 10^3$  см $^{-1}$ ).

Интерферограмма в отраженном свете на длине волны  $\lambda = 1,15$  мкм имеет следующую структуру. Высокочастотные осцилляции связаны с повышением температуры кристалла. Сдвиг на одну полосу соответствует увеличению температуры на

$$\Delta T = (\lambda/2nh)[n^{-1}(\partial n/\partial T) + h^{-1}(\partial h/\partial T)]^{-1}.$$

При  $T \approx 300$  К для монокристалла кремния толщиной 0,5 мм  $\Delta T \approx 5$  К, с повышением температуры  $\Delta T$  несколько уменьшается. Низкочастотная модуляция обусловлена уменьшением толщины пленки  $h_f$ . Сдвиг на одну полосу соответствует уменьшению толщины на  $\Delta h_f = \lambda/2n_f \approx 0,34$  мкм (число периодов почти вдвое меньше, чем для  $\lambda = 0,63$  мкм). После удаления пленки на интерферограмме наблюдаются только осцилляции, связанные с изменением температуры кристалла.

На обеих интерферограммах видно, что скорость изменения толщины пленки увеличивается во времени.

Температурная зависимость мощности, выделяющейся в химической реакции, характеризуется постоянным наклоном в аррениусовских координатах ( $\lg D_r - T^{-1}$ ), что позволяет определить энергию активации тепловыделения:  $\Delta E = 0,38$  эВ при  $P = 300$  Вт и  $\Delta E = 0,36$  эВ при  $P = 200$  Вт. Среднее значение по пяти образцам составляет  $\Delta E = (0,37 \pm 0,02)$  эВ. Эта же величина характеризует и температурную зависимость скорости химической реакции. Предэкспоненциальный множитель  $Z$  увеличивается с мощностью, вкладываемой в разряд, в интервале  $4 \div 9$  мг/см $^2 \cdot$  с. Постоянство наклона температурной зависимости  $D_r(T)$  позволяет сделать вывод о том, что лимитирующим фактором реакции в рассматриваемом случае является скорость процессов на поверхности. Если лимитирующим фактором является перенос химически активных частиц из разряда к поверхности, температурная зависимость в аррениусовских координатах представляет собой кривую, наклон которой уменьшается с температурой (т. е. температурная зависимость скорости реакции стремится к насыщению).

Полученная энергия активации окисления полимера (ФФС) в кислородной плазме совпадает с найденным ранее в [7.26] значением — 0,35 эВ, но примерно в 3 раза меньше, чем при нагревании полимера в кислороде в отсутствие разряда [7.27]. К снижению  $\Delta E$  в плазме могут приводить реакции радикалов, инициирование ультрафиолетовым излучением и т. д.

**Скорость окисления полимерной пленки.** Интерференционные осцилляции интенсивности отраженного излучения с длиной волны 633 нм позволяют построить зависимость толщины пленки от вре-

мени после зажигания разряда. Рассмотрим другой способ, который является более универсальным и применяется при плазмохимическом травлении непрозрачных (например, металлических) пленок. Тепловая энергия  $\Delta(\delta H)$ , выделявшаяся в химической реакции к моменту времени  $t$ , пропорциональна уменьшению толщины пленки, т. е.  $h(t) = h_0[1 - \Delta(\delta H)/\delta H]$ . Мгновенное значение  $\Delta(\delta H)$  можно найти, интегрируя (7.16) до момента  $t$ . На рис. 7.21 показаны зависимости  $h(t)$ , полученные двумя способами. Различия обусловлены тем, что интерференционный метод определения толщины является локальным, а тепловой метод — интегральным из-за высокой теплопроводности монокристалла кремния.

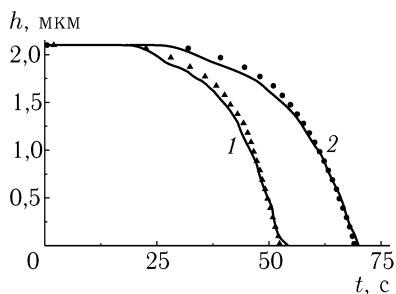


Рис. 7.21. Уменьшение толщины полимерной пленки в кислородной плазме при вкладываемой в разряд мощности [Вт]: 300 (1) и 200 (2). Толщина определена по интерферограмме на длине волны 0,633 мкм (точки) и по выделившейся тепловой энергии (сплошные линии)

Близость результатов по скорости изменения толщины пленки, полученных двумя разными методами, позволяет утверждать, что мощность дополнительного тепловыделения и скорость травления пленки одинаковым образом увеличиваются с температурой. Можно считать, что теплота реакции не зависит от толщины уже удаленной пленки, т. е. травление является послойным.

В диапазоне температур  $300 \div 500$  К скорость травления полимера изменяется более чем на 3 порядка. При низких температурах скорость реакции мала и ее тепловыделение не играет роли в тепловом балансе калориметра. В результате сканирующая калориметрия не позволяет находить скорость реакции в области температур  $300 \div 370$  К, где реакция идет настолько медленно, что мощность ее тепловыделения (менее  $1 \text{ мВт/см}^2$ ) пренебрежимо мала по сравнению с интегральным тепловым потоком (порядка  $100 \text{ мВт/см}^2$ ). В этом случае задача дифференциальной калориметрии заключается в точном определении малой разности двух больших величин.

## 7.5. Подобие тепло- и массообмена химически активного газа с поверхностью

С уменьшением размера калориметра уменьшаются время нагрева и время полного удаления полимерной пленки с поверхности. На рис. 7.22 показаны зависимости температуры калориметров разного размера от времени после зажигания разряда.

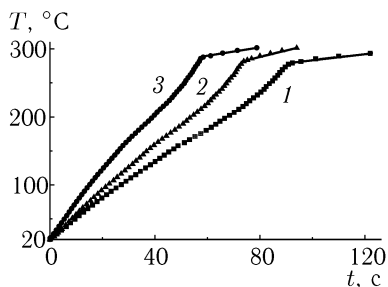


Рис. 7.22. Зависимость температуры калориметров с полимерной пленкой (толщиной 2 мкм) от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 50 Па. Вкладываемая мощность — 180 Вт. Размер кристалла [см<sup>2</sup>]: 2,5 × 2,5 (1); 2,5 × 1,5 (2); 2,5 × 0,5 (3). Толщина кристаллов — 0,48 мм

В табл. 7.2 приведена зависимость между размером калориметра, временем достижения точки перегиба кривой  $T(t)$ , временем полного удаления пленки и температурой калориметра в момент ее полного удаления. Мощность, вкладываемая в разряд, во всех случаях одинакова и равна 180 Вт (удельная мощность составляет 15 мВт/см<sup>3</sup>), толщина пленки — 2 мкм, толщина калориметров — 0,48 мм. Момент полного удаления пленки детектируется по резкому (в 3–5 раз в течение 1–2 с) уменьшению скорости нагревания калориметра после окончания экзотермической реакции.

Таблица 7.2. Зависимость времени достижения точки перегиба кривой  $T(t)$  ( $t_1$ ), времени полного удаления полимерной пленки ( $t_e$ ) и температуры в момент полного ее удаления ( $T_e$ ) от размера калориметра ( $S$ )

$S$ , см <sup>2</sup>	2,5 × 2,5	2,5 × 2,0	2,5 × 1,5	2,5 × 1,0	2,5 × 0,5
$t_1$ , с	50	46	43	41	32
$t_e$ , с	88	83	74	68	56
$T_e$ , °C	284	282	285	290	287

Из данных таблицы следует, что при изменении размера калориметра отношение  $t_e/t_1$  остается постоянным:  $t_e/t_1 = 1,74 \pm 0,05$ . Однако сравнение времен  $t_e$  и  $t_1$  лишь указывает на возможность подобия, но не является доказательством его существования.

Теплоперенос из кислородного разряда к инертной поверхности при давлениях порядка 1 Торр обусловлен теплопроводностью нейтрального газа, состоящего в основном из молекул O<sub>2</sub>. Тепловыделение химической реакции на поверхности связано с потоком активных частиц из разряда (при травлении полимерной пленки это атомарный кислород). Для установления подобия необходимо сравнить постоянные времени (или константы скорости) нагрева, обусловленного действием каждого из тепловых источников по отдельности. Метод определения констант скорости, описывающих действие разных механизмов нагревания, позволяет найти отношение двух констант, одна из которых описывает кинетику нагрева вследствие теплопроводности газа (процесс теплопереноса, или тепловая диффузия), а вторая — кинетику нагрева

вследствие тепловыделения химической реакции (процесс массопереноса, или диффузия частиц).

До достижения точки перегиба влияние тепловыделения реакции на кинетику нагрева калориметра пренебрежимо мало и нагрев происходит практически только за счет теплопереноса из разряда. Постоянная времени нагрева  $\tau_1 = k_1^{-1}$  определяется с помощью левой (низкотемпературной) ветви температурной зависимости  $dT/dt$  (рис. 7.23).

От момента достижения точки перегиба до момента окончания травления калориметр нагревается под действием двух тепловых источников: теплопереноса из разряда и теплового эффекта реакции. Наклон правой (высокотемпературной) ветви определяется разностью  $k_2 - k_1$ , где  $k_2$  — константа скорости нагрева за счет тепловыделения химической реакции. На рис. 7.24 показана размерная зависимость констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

Для двух серий образцов (по 5 в каждой; серии отличаются разным временем сушки полимерной пленки после нанесения из раствора) отношение констант скоростей нагревания приблизительно постоянно:  $k_2/k_1 = 3,0 \pm 0,3$ . Выражение для отношения констант имеет вид

$$k_2/k_1 = \delta H Z (2\alpha k T_0^2)^{-1} \exp(-\Delta E/kT_0). \quad (7.26)$$

Экспериментально установлено, что параметры  $\Delta E$ ,  $\delta H$  и  $T_0$  при изменении размера калориметра сохраняются. Таким образом, процессы переноса одинаковым образом влияют как на скорость теплообмена нейтрального газа с поверхностью, так и на скорость химической реакции, т. е.  $Z/\alpha \approx \text{const}$ . Произведение констант скорости  $k_2$  и чисел Нуссельта для каждой из двух серий образцов постоянно:  $(\text{Nu}k_2)^{-1} = 43 \pm 1,5$  для одной из них и  $(\text{Nu}k_2)^{-1} = 34 \pm 1$  для второй.

Таким образом, для реакции, ограниченной скоростью процессов на поверхности (последнее проявляется в сравнительно большой энер-

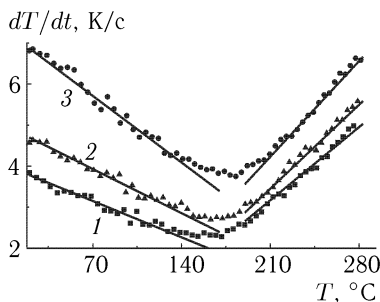


Рис. 7.23. Температурная зависимость скорости нагревания калориметра. Условия и обозначения, как на рис. 7.22

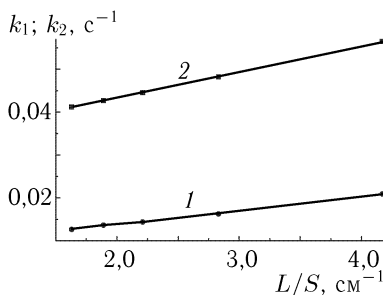


Рис. 7.24. Размерная зависимость констант скорости нагрева за счет теплопроводности газа  $k_1$  (1) и тепловыделения химической реакции  $k_2$  (2)

гии активации процесса), существенна и скорость диффузионного переноса активных частиц через пограничный слой. Причина состоит в том, что в реакцию вступают только активные частицы, адсорбированные на поверхности, а их поверхностная концентрация пропорциональна потоку активных частиц из разряда.

Подобие полей температуры газа и концентрации активных частиц не позволяет надеяться на нахождение такого режима травления, при котором скорость нагревания пластины мала, а скорость травления велика (такое соотношение скоростей желательно для микротехнологии).

Размерная зависимость скорости плазмохимической реакции на поверхности позволяет понять причину пространственной неоднородности травления по площади пластины. На оси реактора (в центре пластины) скорость травления ниже, чем вблизи стенок (на краях пластины). Нередко считается, что неоднородность обусловлена диффузией активных частиц из пристеночных (прэлектродных) областей к оси реактора [7.28]. Однако это неверное утверждение. Неоднородная скорость сохраняется при любой ориентации образца и всегда воспроизводит его форму: на периметре реакция идет быстрее, чем в центре образца [7.16]. Причина, по которой травление в объемной плазме (в цилиндрических реакторах) при давлениях  $0,1 \div 1$  Торр всегда неоднородно, состоит не в ориентации пластины в реакторе, а в разной толщине пограничного слоя, разных градиентах плотности активных частиц над плоской поверхностью и вблизи периметра пластины и поэтому разных потоках частиц на плоскую поверхность и на участки, прилегающие к периметру пластины. При указанных давлениях травление было бы однородным лишь на поверхности сферического образца.

## **7.6. Определение момента окончания травления в микротехнологии**

Задача плазмохимического травления микроструктур состоит в том, чтобы на заданных участках подложки как можно более полно удалить материал одного слоя, но как можно меньше затронуть травлением материал нижележащего слоя. Для определения момента, когда движущаяся в ходе химической реакции граница раздела плазмы с поверхностью достигает границы раздела двух материалов, разработаны и применяются различные методы диагностики [7.29–7.32], развиваются методы обработки сигналов [7.33–7.35]. Все они основаны на регистрации изменений, происходящих на поверхности или в разных подсистемах разряда в момент, когда прекращается взаимодействие химически активной плазмы с верхним слоем (который уже отсутствует) и начинается ее взаимодействие с нижним слоем.

По мере того как уменьшаются размеры отдельных участков травления (например, окон в межслойном диэлектрике) и растет число этих участков на чипе и на пластине, происходит снижение роли



локальных методов (оптическое зондирование пластины) в детектировании момента окончания травления и растет значение нелокальных, основанных на диагностике газовой фазы разряда, электронной компоненты плазмы и т. д. Однако и при зондировании пластины возможна нелокальная диагностика, основанная на регистрации тепловых эффектов при плазмохимическом травлении [7.36]. Основной предпосылкой такой диагностики является отсутствие сильной тепловой связи между подложкой, на поверхности которой происходит химический процесс, и держателем.

Процессы травления, применяемые в микротехнологии, основаны на использовании реакций окислительного типа, завершающихся образованием летучих продуктов. Все эти реакции являются экзотермическими, т. е. идут с выделением тепла. Мгновенная и непосредственная связь между скоростью химических превращений и тепловой мощностью экзотермической реакции дает возможность применить тепловую диагностику для определения момента окончания травления. Выполняется принцип самосовмещения двух процессов: химической реакции, ход которой необходимо наблюдать, и тепловыделения, на основе которого формируется регистрируемый сигнал. Впервые тепловой сигнал об окончании травления пленки поликристаллического кремния (*p*-Si), нанесенной поверх пленки SiO<sub>2</sub>, был получен 30 лет назад с помощью термодатчика, прикрепленного к кремниевой подложке [7.37]. На рис. 7.25 показана зависимость температуры подложки от времени после зажигания разряда в смеси CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> при давлении 0,3 Торр. Образец помещен в послесвечение разряда. До тех пор пока травление пленки толщиной 1 мкм идет по всей поверхности кристалла диаметром 5 см, температура увеличивается вследствие тепловыделения реакции. Скорость травления неоднородна по площади: на краях пластины пленка удаляется быстрее, чем в центре. При этом момент окончания травления не достигается одновременно для всей поверхности образца: линия, разделяющая области оконченого и неоконченного травления, перемещается по поверхности от краев к центру. В результате момент полного удаления пленки детектируется по кривой  $T(t)$  недостаточно отчетливо. Снижение температуры после прохождения максимума связано с уменьшением площади пленки *p*-Si.

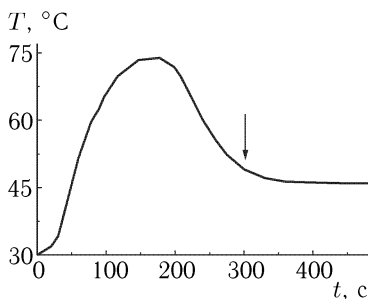


Рис. 7.25. Зависимость температуры монокристалла кремния (диаметром 5 см) с пленками SiO<sub>2</sub> (толщиной 0,15 мкм) и *p*-Si (толщиной 1 мкм) от времени после зажигания разряда в смеси CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>. Образец находится в послесвечении разряда при давлении 0,3 Торр. Стрелкой указан момент полного удаления пленки *p*-Si, нанесенной поверх пленки SiO<sub>2</sub>

При травлении полимерных пленок толщиной 1,7 мкм, нанесенных на поверхность кремниевых пластин, в плазме  $O_2 + 7,5\%CF_4$  при давлении 66 Па сначала происходит повышение температуры до  $130 \div 180^\circ C$  (в зависимости от количества пластин в реакторе), а затем ее снижение [7.38]. В данном случае экзотермический эффект реакции приводит к нагреванию кристаллов до температур, превышающих температуру газа в разряде. Отчетливо наблюдаемый максимум температуры соответствует моменту окончания тепловыделения реакции после удаления полимерной пленки с поверхности.

В дальнейшем из-за отсутствия надежных и нетрудоемких методов термометрии подложек тепловая диагностика не развивалась до конца 80-х годов. Дело в том, что контактная термометрия подложек не сочетается по трудоемкости, производительности и надежности измерений с современными методами диагностики плазмы и поверхности, применяемыми в микротехнологии. Практическая возможность детектирования момента окончания травления с помощью теплового метода связана с развитием лазерной термометрии полупроводников и диэлектриков.

Тепловая мощность, выделяемая при протекании химической реакции на поверхности и передаваемая подложке, выражается следующим образом:

$$D_R = \delta H \rho v S_1 / S, \quad (7.27)$$

где  $v$  [см/с] — скорость травления;  $\rho$  [г/см<sup>3</sup>] — плотность материала;  $H$  [Дж/г] — теплота реакции;  $S_1$  — площадь участков травления;  $S = \pi R^2$  — площадь одной поверхности пластины;  $\delta$  — доля энергии, переданная подложке ( $\delta \leq 1$ ).

В момент окончания травления может быть зарегистрировано увеличение или уменьшение регистрируемой скорости тепловыделения в подложке на величину  $D_R$  (если селективность травления, т. е. отношение скоростей травления соседних материалов, очень велика, например, достигает величины  $30 \div 100$  и более) или на меньшую величину, если селективность травления невелика (например, составляет  $3 \div 5$ ). В общем случае изменение тепловыделения зависит от материалов, теплоты реакции и скоростей травления. Обычно существенное изменение на границе раздела двух материалов испытывает скорость травления, поскольку условия для достижения селективного травления создаются специально (например, выбором плазмообразующих газов или ионной бомбардировкой поверхности). Поэтому маловероятно, что в отдельных случаях тепловая диагностика может «не заметить» какой-либо границы раздела (гипотетически подобная возможность имеется, если уменьшение скорости травления в точности компенсируется увеличением теплоты реакции).

Тепловая диагностика не является локальной, поскольку область формирования сигнала может находиться за пределами зондируемого участка (диаметр светового пучка при измерении температуры обычно составляет  $0,1 \div 1$  мм). Пластины монокристаллического кремния, ар-

сенида галлия и т. п. — хорошие проводники тепла; они обеспечивают связь областей тепловыделения и зондирования. Сигнал (увеличение или уменьшение скорости нагревания) из удаленной точки приходит к зондируемому участку с задержкой во времени и с меньшей интенсивностью. Практически, однако, на любой пластине участки травления распределены в среднем равномерно по площади (на каждом из сотен чипов, расположенных на пластине, идет одна и та же технологическая операция), поэтому областью формирования сигнала можно считать площадь единичного чипа. При этом максимальное время запаздывания сигнала определяется размером  $L$  чипа и температуропроводностью  $\kappa$  пластины. Для кремния ( $\kappa \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ) при  $L = 1 \text{ см}$  получаем максимальное время запаздывания  $\tau \approx (L/2\pi)^2 \kappa^{-1} \approx 0,03 \text{ с}$ . Столь малое время задержки сигнала не может привести к заметному перетравливанию следующего слоя, поскольку типичное время травления составляет десятки секунд.

Для проведения тепловых измерений необходимо, чтобы температура подложки могла изменяться при изменении мощности, выделяющейся на поверхности. Очевидно, что измерения невозможны при нулевом тепловом сопротивлении контакта подложка–держатель, однако практически его нулевое значение недостижимо и изменение температуры происходит всегда. Для достижения малых тепловых сопротивлений пластину необходимо приклеивать к держателю теплопроводящим клеем, что делается крайне редко. Перечислим способы теплоотвода, типичные для большинства исследовательских и промышленных реакторов: а) пластина свободно лежит на плоском держателе; б) имеется кольцевой прижим по периметру пластины; в) имеется электростатический прижим; г) в зазор между пластиной и держателем напускают теплопроводящий газ (обычно гелий). Оценки и измерения показывают, что в любом из указанных вариантов разность установившейся температуры пластины и температуры термостатированного держателя составляет десятки или сотни градусов. Поэтому во всех случаях возможно измерение тепловой мощности по скорости нагревания подложки.

Рассмотрим примеры, в которых проявляются некоторые особенности плазмохимических реакций на поверхности, касающиеся детектирования момента окончания травления.

**Уменьшение скорости нагревания.** На рис. 7.26 приведены зависимости температуры на оси кремниевой пластины от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 40 Па [7.36]. Пластина диаметром 10 см и толщиной 0,47 мм находится на металлическом держателе в цилиндрическом кварцевом реакторе. В одном случае на поверхности пластины имеется пленка органического полимера (фоторезиста на основе фенолформальдегидной смолы) толщиной примерно 1 мкм, во втором нагревается та же самая пластина без пленки. Травление идет на всей поверхности пластины (на одной из ее сторон), т. е.  $S_1/S = 1$ . Момент полного удаления

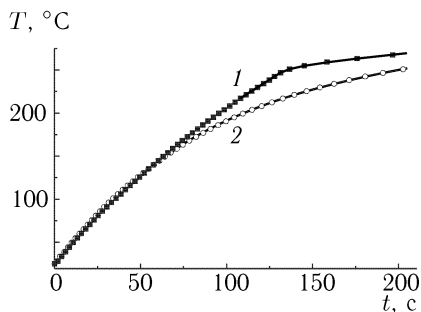


Рис. 7.26. Зависимость температуры монокристалла Si (диаметр — 10 см; толщина — 0,47 мм) от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде при давлении 40 Па. Кристалл с полимерной пленкой (толщиной 1 мкм) на поверхности (1) и без нее (2)

пленки должен определяться по существенному уменьшению скорости нагревания, однако без дополнительной обработки данных точно указать его на кривой  $T(t)$  довольно сложно. Причина отсутствия резкого излома кривой  $T(t)$  и некоторой сглаженности перехода от быстрого нагрева (когда идет химическая реакция) к медленному (когда тепловыделение реакции прекратилось) заключается в неоднородной скорости травления по площади пластины. Селективность данной реакции бесконечна (поскольку если пренебречь распылением, то скорость травления кремния в кислородном разряде равна нулю). На рис. 7.27 показана зависимость скорости нагревания от времени, полученная дифференцированием кривой  $T(t)$ . Скорость нагревания пластины начинает быстро уменьшаться при  $t \approx 125$  с (в этот момент  $dT/dt = 1,34$  К/с, а через 10 с  $dT/dt = 0,5$  К/с), но полное удаление пленки происходит лишь при  $t \approx 145$  с (при этом  $dT/dt = 0,32$  К/с). Если бы скорость травления была однородна по площади пластины, уменьшение скорости нагревания происходило бы скачком в момент окончания травления. Особенность данной реакции заключается в том, что она имеет достаточно высокую энергию активации ( $0,4 \div 0,5$  эВ), т. е. скорость травления быстро растет с увеличением температуры. При температурах, не превышающих  $100 \div 150^\circ\text{C}$ , скорость травления мала, поэтому вклад тепловыделения реакции в скорость нагревания пренебрежимо мал по сравнению с вкладом теплового источника, связанного с теплопроводностью газа. Например, при  $T = 50^\circ\text{C}$  скорость травления пленки  $dh/dt \approx 5$  нм/мин; при этом плотность

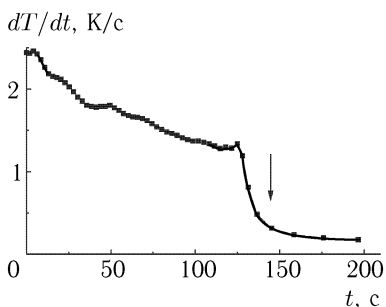


Рис. 7.27. Зависимость скорости нагревания монокристалла Si с полимерной пленкой от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде. Уменьшение площади пленки начинается при  $t \approx 125$  с, при этом падают тепловыделение реакции и скорость нагревания пластины. Момент полного удаления пленки с поверхности ( $t \approx 145$  с) показан стрелкой

тепловой мощности реакции составляет  $D_R \approx 0,2$  мВт/см<sup>2</sup>, тогда как интегральный тепловой поток почти на 3 порядка выше:  $D_R \approx 0,17$  Вт/см<sup>2</sup>. Тепловыделение реакции начинает играть заметную роль при температурах, превышающих 150°C, когда скорость травления достаточно велика (порядка 0,2 мкм/мин и выше).

На рис. 7.28 показана температурная эволюция кристалла при травлении полимерной пленки в кислородной плазме при более низких температурах, чем в предыдущем случае. Отношение  $S_1/S$  снова равно единице. Понижение максимальной температуры достигается периодическим выключением разряда в момент, когда кристалл нагревается до  $T_1 \approx 200^\circ\text{C}$ . Время, в течение которого можно провести  $N$  выключений и  $N$  включений разряда после того, как подложка в первый раз достигла максимальной температуры  $T_1$ , определяется выражением

$$t_N = \frac{N}{k_h} \ln \frac{T_{\max} - T_2}{T_{\max} - T_1} + \frac{N}{k_c} \ln \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}, \quad (7.28)$$

где  $k_h$  и  $k_c$  — постоянные времени нагревания и остывания подложки;  $T_2$  — минимальная промежуточная температура подложки, при достижении которой происходит включение разряда;  $T_0$  — температура держателя или стенок реактора (т. е. та температура, которая достигается после окончательного выключения разряда);  $T_{\max} = 280^\circ\text{C}$ . Очевидно, что время проведения процесса травления  $t_N$  стремится к минимуму, когда разность  $T_1 - T_2$  мала, поскольку скорость нагревания после включения разряда вблизи максимальной температуры самая низкая, скорость реакции наиболее высокая, а остывание после выключения разряда происходит с наибольшей скоростью. Фактически это означает, что при недопустимости перегрева можно проводить реакцию в импульсно-периодическом режиме с такой частотой следования импульсов, чтобы температура газа после каждого очередного выключения разряда успевала существенно уменьшиться, а температура подложки до следующего включения разряда снизилась незначительно.

Полное удаление пленки с поверхности происходит при  $t \approx 215$  с, когда температура кристалла составляет  $T \approx 175^\circ\text{C}$ . Визуально трудно заметить уменьшение скорости нагревания в этот момент; необходима дополнительная обработка зависимости  $T(t)$ . Наиболее отчетливо

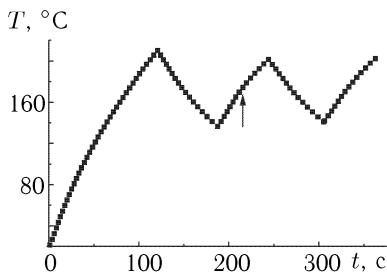


Рис. 7.28. Температура монокристалла кремния (диаметр — 10 см; толщина — 0,46 мм) с полимерной пленкой (толщиной  $\sim 1$  мкм) на поверхности при периодическом выключении ВЧ-разряда в кислороде. Давление — 40 Па; вкладываемая в разряд удельная мощность — 25 мВт/см<sup>3</sup>. Удаление полимерной пленки заканчивается при  $t \approx 215$  с и  $T \approx 175^\circ\text{C}$

наблюдать прекращение тепловыделения химической реакции можно, сравнивая скорости нагрева при одинаковых температурах кристалла в первом, втором и третьем включениях разряда. На рис. 7.29 показана температурная зависимость скорости нагревания, полученная

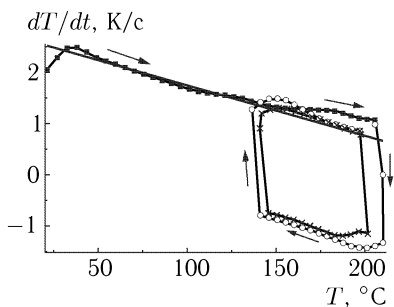


Рис. 7.29. Температурная зависимость скорости нагревания и остывания монокристалла кремния с полимерной пленкой. Условия, как на рис. 7.28. В первом включении разряда (черные квадраты) вклад тепловыделения реакции прослеживается при  $T > 150^\circ\text{C}$ . Во втором включении (круглые точки) скорость нагрева вначале больше, чем в первом, а затем падает вследствие полного удаления пленки

из кривой  $T(t)$  рисунка 7.28. Прямая, проведенная с помощью метода наименьших квадратов по точкам, лежащим в низкотемпературной ( $T \leq 150^\circ\text{C}$ ) части траектории первого включения, описывается уравнением  $dT/dt = 2,73 - 9,84 \cdot 10^{-3}T(^\circ\text{C})$ , откуда получаем температуру газа в разряде:  $T_g \approx 280^\circ\text{C}$ . При  $T > 150^\circ\text{C}$  точки, описывающие траекторию от первого включения до первого выключения разряда, отклоняются вверх от прямой, что связано с влиянием тепловыделения реакции. Видно, что во втором включении разряда скорость нагревания вначале выше, чем в первом (это означает, что химическая реакция продолжается), но затем снижается вследствие удаления пленки и выходит на тот же уровень, что и в третьем включении, когда пленки на поверхности уже нет.

Таким образом, для реакции с высокой энергией активации момент окончания травления отчетливо детектируется только при достаточно высоких температурах. Кроме того, при уменьшении величины  $S_1/S$  в (7.23) сигнал можно зарегистрировать лишь при еще более высоких температурах, поскольку уменьшение площади травления должно компенсироваться увеличением его скорости. Для того чтобы при низких температурах подложки был заметен вклад теплоты реакции, необходима намного более высокая скорость травления (достигаемая, например, существенным увеличением концентрации активных частиц в разряде).

Отметим, что для ионно-стимулированных плазмохимических реакций энергия активации равна нулю, т. е. скорость реакции не зависит от температуры поверхности, и тепловой эффект реакции можно регистрировать при любых температурах.

**Увеличение скорости нагревания.** При переходе от травления пленки диоксида кремния, нанесенной на обе поверхности кристалла, к травлению монокристалла кремния происходит увеличение скорости травления и тепловой мощности реакции. Селективность этой реакции равна примерно тридцати (т. е. скорость травления кремния в 30 раз

больше скорости травления  $\text{SiO}_2$ ). Если скорость травления неоднородна по площади, то удаление пленки  $\text{SiO}_2$  и начало травления  $\text{Si}$  соответствует точке перегиба на кривой  $T(t)$ . Если же скорость травления достаточно однородна, этот переход выглядит как резкое изменение скорости нагрева. На рис. 7.30 показаны зависимости  $T(t)$  для двух

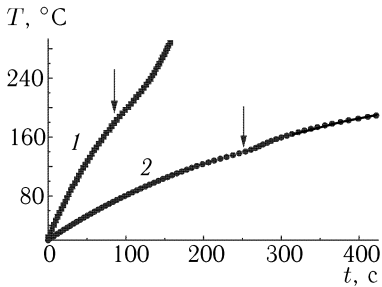


Рис. 7.30. Зависимость температуры монокристалла  $\text{Si}$  с пленкой  $\text{SiO}_2$  от времени после зажигания разряда в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Образец в объемном ВЧ-разряде при давлении 40 Па (1) и на ВЧ-электроре при давлении 0,33 Па, энергия ионов  $\sim 150$  эВ (2). Стрелкой указан момент удаления пленки  $\text{SiO}_2$  и начала травления  $\text{Si}$

указанных случаев, полученные в плазме смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Зависимость при пространственно-неоднородном травлении получена в цилиндрическом кварцевом реакторе с емкостным ВЧ-разрядом при давлении 40 Па [7.35]. Более высокая пространственная однородность наблюдается при ионно-стимулированном травлении образца на ВЧ-электроре при давлении 0,33 Па. После дифференцирования зависимостей  $T(t)$  положение точек, связанных с началом тепловыделения в химической реакции, становится более отчетливым (рис. 7.31). Отличие между однородным и неоднородным травлением проявляется в том, какая производная функции  $T(t)$  испытывает скачок в момент смены материала поверхности, граничащей с плазмой: при неоднородном травлении наблюдается минимум скорости нагревания, а скачок испытывает вторая производная  $d^2T/dt^2$ ; при однородном травлении наблюдается скачок скорости нагревания, т. е. первой производной  $dT/dt$ . Для однородного травления зависимость  $S_1(t)$  можно записать в виде функции Хевисайда:  $S_1(t \leq t_e) = 0$  и  $S_1(t > t_e) = \text{const} > 0$ . Для неоднородного травления набор возможных зависимостей  $S_1(t)$ , вероятно, велик, поскольку вид этой функции зависит от пространственного распределения ряда управляющих параметров процесса (потока активных частиц, температуры поверхности) [7.39, 7.40].

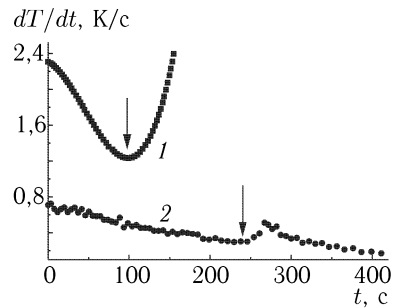


Рис. 7.31. Зависимость скорости нагревания монокристалла  $\text{Si}$  с пленкой  $\text{SiO}_2$  от времени после зажигания разряда в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Условия и обозначения, как на рис. 7.30

Таким образом, тепловая диагностика позволяет не только следить за моментом окончания реакции, но и оценивать степень неоднородности травления. Здесь возможна постановка следующей задачи: по зарегистрированному в центре пластины сигналу  $D(t)$  восстановить зависимость скорости травления пленки  $v(r, t)$ , где  $r$  — координата по радиусу пластины.

Для использования метода в технологических реакторах необходимо определить, какова должна быть глубина травления нижнего материала (в случае травления с конечной селективностью), чтобы сформировался сигнал об изменении скорости нагревания, достаточный для принятия решения о выключении разряда. Если это неизбежное перетравливание приемлемо, то применение теплового метода для детектирования момента окончания травления возможно. Слишком быстрая реакция системы на изменение скорости нагревания нежелательна, поскольку вероятны флуктуации скорости нагрева из-за колебаний уровня вкладываемой мощности; при этом случайное изменение скорости может быть ошибочно принято за момент окончания травления.

Вопрос о минимальной величине  $S_1/S$ , при которой еще возможно тепловое детектирование момента окончания травления на фоне действия других тепловых источников, в настоящее время детально не исследован. При величине  $S_1/S \approx 0,05 \div 0,1$  сигнал различается надежно, а изменения скорости нагрева составляют десятки процентов. Например, при нагревании в плазме  $SF_6$  при давлении 0,3 Па двух монокристаллов кремния (для первого из них  $S_1/S = 0$ , для второго  $S_1/S = 10\%$ ) тепловая мощность на поверхности второго образца из-за тепловыделения химической реакции выше на 50% (рис. 7.32). Вместе с тем в микротехнологии интегральных схем иногда требуется детектирование момента окончания травления на площади, составляющей доли процента от полной площади кристалла.

**Регистрация и обработка сигнала.** По мнению авторов обзора [7.41], применению тепловой диагностики для определения момента окончания травления могут препятствовать флуктуации экспериментальных точек зависимости  $dT/dt = f(T)$ . Происхождение этих флуктуаций обусловлено двумя причинами: а) случайными колебаниями

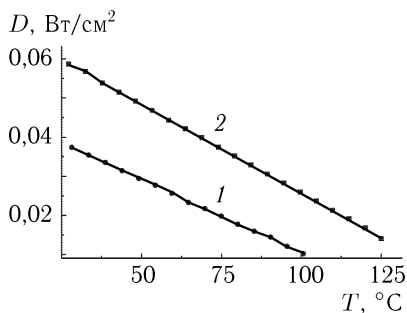


Рис. 7.32. Температурная зависимость мощности, нагревающей калориметр, в плазме  $SF_6$  при давлении 0,3 Па. Вкладываемая мощность — 400 Вт. Поверхность кристалла находится под плавающим потенциалом. Доля площади поверхности, с которой удалена защитная окисная пленка [%]: 0 (1) и 10 (2)



управляющих параметров разряда во времени; б) проведением численного дифференцирования зависимости  $T(t)$ . Первая причина приводит к флуктуациям сигналов любой диагностики (например, оптической эмиссионной спектроскопии); во всех случаях необходимо ее устранение (или ослабление ее влияния) путем стабилизации вкладываемой мощности, потока газа в реактор и т. д. Специфическими для теплового метода, в котором применяется лазерная интерференционная термометрия, являются шумы, возникающие при регистрации и обработке интерферограммы.

На рис. 7.33 приведена интерферограмма в отраженном свете  $R(t)$  и ее производная  $dR/dt$  при нагревании в кислородном ВЧ-разряде монокристалла кремния, покрытого тонкой (0,3 мкм) пленкой алюминия, поверх которой нанесена полимерная пленка толщиной 1,65 мкм. Лазерное зондирование проводилось путем облучения кристалла со стороны поверхности, на которой отсутствует непрозрачная алюминиевая пленка. В данном случае (в отличие от рис. 7.20) модуляция интерферограммы, связанная с изменением толщины полимерной пленки, отсутствует, поскольку зондирующее излучение не взаимодействует с полимерной пленкой из-за присутствия металлической пленки. На рис. 7.34 показана эволюция модуля производной  $[(dR/dt)^2]^{1/2}$  и его среднего значения (при усреднении по периоду интерферограммы).

Момент полного удаления полимерной пленки с поверхности проявляется на зависимости  $R(t)$  как переход от следования интерференционных полос с одним периодом к следованию с другим, т. е. по резкому уменьшению частоты осцилляций интенсивности света.

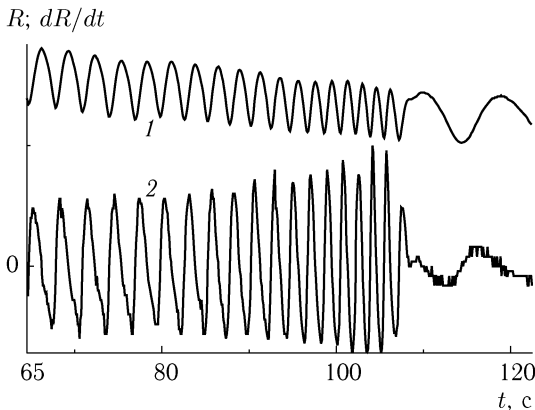


Рис. 7.33. Участок интерферограммы  $R(t)$  (1) и ее производной  $dR/dt$  (2) при нагревании структуры Si–Al–полимер в кислородной плазме ВЧ-разряда при давлении 40 Па. Кристалл Si размером  $2 \times 2 \text{ см}^2$  и толщиной 0,48 мм. Пленка Al толщиной 0,3 мкм. Полимерная пленка толщиной 1,65 мкм. Вкладываемая в разряд мощность — 140 Вт. Полное удаление пленки происходит при  $t = 108,5 \text{ с}$

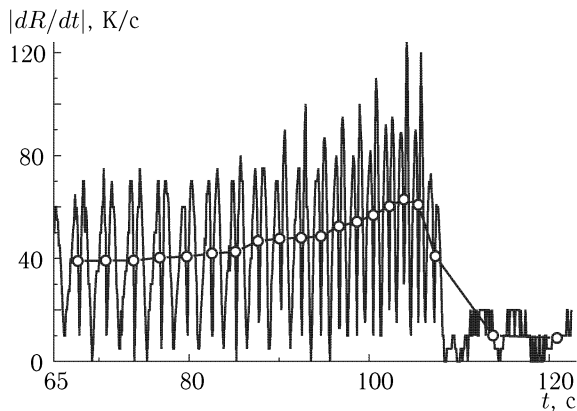


Рис. 7.34. Эволюция величины  $[(dR/dt)^2]^{1/2}$  при травлении полимерной пленки. Точки отвечают значениям, усредненным по периоду интерферограммы

При дифференцировании интерферограммы  $R(t)$  получаем скорость нагревания кристалла:  $dT/dt = (\partial R/\partial t)(\partial R/\partial T)^{-1}$ . Резкое изменение  $\partial R/\partial t$  при  $t = 108,5$  с обусловлено уменьшением примерно в 6 раз скорости нагревания в момент, когда прекращается действие теплового источника, связанного с тепловыделением химической реакции на поверхности. Таким образом, непосредственное дифференцирование зависимости  $R(t)$  позволяет детектировать момент окончания травления по уменьшению значения  $\partial R/\partial t$ .

Необходимо, однако, исключить возможность ошибочного прекращения травления в тех случаях, когда резкое изменение скорости нагревания происходит вследствие иных причин (например, при случайном изменении мощности, вкладываемой в разряд). Вероятно, решение проблемы детектирования момента окончания травления состоит в анализе сигналов двух-трех диагностических методов, действующих одновременно, и реагировании на определенную корреляцию между этими сигналами. Одни из наблюдаемых корреляций могут относиться к случайным изменениям управляющих параметров (мощности, потока газа), другие (искомые) корреляции должны быть с высокой вероятностью (практически достоверно) связаны с достижением границы раздела разных слоев обрабатываемой структуры. Для повышения надежности детектирования момента окончания травления необходимы стабильность управляющих параметров и однородная по площади кристалла скорость травления.

## Глава 8

# ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ В РАЗРЯДЕ

В настоящей главе подводятся некоторые итоги развития и применения нестационарного метода диагностики тепловых процессов при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью.

### 8.1. Перспективы калориметрических измерений

**Информативность метода.** Информативность исследовательского метода можно характеризовать количеством измеряемых с его помощью переменных (независимых и зависимых), а также возможностью интерпретировать данные без привлечения других методов (только в этом случае метод имеет самостоятельное значение).

Метод СКР является существенно более информативным, чем стационарные термозондовые методы, поскольку: а) позволяет получать зависимости между переменными  $T(t)$  и  $dT/dt$ , которые раньше в разрядах не измерялись; б) содержит изменяемые параметры (к ним относятся оптические и электрические свойства калориметра, его форма и размеры, состав и толщина тонких пленок на поверхности), от которых зависит процесс теплообмена плазмы с поверхностью. Переход к сканированию по температуре позволил в каждом эксперименте получать решение  $T(t)$  нестационарного уравнения теплового баланса калориметра, которое после дифференцирования дает всю фазовую траекторию системы плазма–поверхность в переменных температура–мощность. Представление кинетики нагревания твердого тела в плазме в координатах температура–мощность ранее не проводилось, но аналогичный набор переменных (координата–производная координаты) широко используется в механике. Из методов, применяемых для диагностики разрядов, ближайшим аналогом является зонд Ленгмюра (где вместо сканирования по температуре фигурирует сканирование по потенциалу, вместо теплового потока — электрический ток; время в обоих методах из рассмотрения исключается).

Ошибки при проведении тепловой диагностики в газоразрядной плазме обычно обусловлены: а) неверными исходными допущениями, не проверенными экспериментально; б) необходимостью делать содер-

жательные выводы на основе недостаточных экспериментальных данных. Очевидно, что каждая непроверенная гипотеза по меньшей мере снижает достоверность выводов, поэтому для интерпретации данных необходима проверка основных исходных предположений. В методе СКР проводится экспериментальная проверка практически всех предположений. Поэтому проверка выводов, сделанных на основе диагностики методом СКР, с помощью других методов является возможной и желательной, но не необходимой: достоверность выводов основана на доказанности основных гипотез. Данные калориметрических измерений достаточно обширны и разнообразны, что также увеличивает достоверность выводов. В некоторых случаях СКР позволяет восстановить структуру интегрального теплового потока из разряда на поверхность, т. е. обнаружить действие разных механизмов теплообмена по совокупности экспериментально выявляемых признаков, характерных для каждого из них.

**Перспективные задачи СКР.** С помощью метода СКР получены новые данные в областях газодинамики и теплообмена низкотемпературной плазмы с твердым телом, каталитических процессов и плазмохимических реакций на поверхности.

При изучении теплообмена плазмы с поверхностью принимается гипотеза о независимом действии и аддитивности разных механизмов. Существенный интерес представляет поиск условий, в которых проявляется взаимное влияние разных механизмов теплообмена. Возможно, например, влияние ионной бомбардировки на теплообмен нейтральных возбужденных частиц с поверхностью (вероятный механизм влияния состоит в непрерывном создании центров адсорбции и распылении адсорбированных слоев, препятствующих захвату возбужденных частиц и релаксации их энергии).

Предпосылкой для постановки такой задачи является аналогия между теплообменом и химическими реакциями на поверхности: в обоих случаях последовательность элементарных процессов состоит из адсорбции, реакции и десорбции. Ионно-стимулированные химические реакции на поверхности изучаются давно и лежат в основе микро-технологии интегральных схем. Во многих случаях ионы не являются основными реагирующими частицами, но в десятки или сотни раз увеличивают вероятность химического взаимодействия между нейтральными частицами и поверхностью. Под действием ионной бомбардировки происходит снижение энергии активации процесса, иногда довольно существенное [8.1, 8.2], в изученных нами случаях — вплоть до нуля.

С помощью СКР можно по величине теплового потока, переносимого на поверхность заряженными частицами, определять потенциал поверхности диэлектрика в плазме низкого давления. В этом случае опорный калориметр должен иметь проводящую поверхность, потенциал которой задается извне. Плотность потока ионов на поверхность диэлектрика, лежащего на ВЧ-электроде, меньше, чем на поверхность проводника, поскольку потенциал проводящего калориметра равен по-

тенциалу электрода, а потенциал поверхности диэлектрика ниже него (в пределе толстого диэлектрика потенциал его поверхности принимает значение плавающего потенциала).

Интересным объектом исследований представляется эффект охлаждения поверхности в неравновесной плазме молекулярных газов, когда скорость диссоциации молекул на каталитически активной поверхности превышает скорость обратного процесса (рекомбинации радикалов). При диссоциации молекул на поверхности необходимая энергия отбирается у твердого тела. Основная проблема заключается в создании условий, при которых возможно наблюдение эндотермического процесса, т. е. в выборе материала поверхности и плазмообразующего газа. В [8.3] наблюдалось увеличение концентрации свободных радикалов в плазме разрядов, контактирующих с некоторыми металлами (например, медью). Если подобные эффекты связаны с диссоциацией молекул на каталитически активной поверхности (вероятно, и здесь играет роль бомбардировка заряженными частицами), их можно зарегистрировать не только по увеличению концентрации частиц в разряде, но и по уменьшению скорости нагревания калориметра с активной поверхностью по сравнению с инертным калориметром. Эффект диссоциативного охлаждения вольфрамовой нити в атмосфере водорода при высоких температурах ( $T > 2000$  К) в отсутствие разряда наблюдал И. Ленгмюр. Возможность эндотермических каталитических процессов при сравнительно низких температурах не изучена.

Специфику плазмохимических процессов микротехнологии по сравнению с традиционными объектами исследования в физике газового разряда определяют три признака: а) большие пространственные размеры; б) сложный химический состав плазмы; в) поверхностная локализация целевых функций. Диаметр плазменного столба в реакторах микротехнологии достигает  $40 \div 60$  см при длине столба  $1 \div 10$  см. Плазма такой конфигурации является новым объектом для физики газового разряда, поскольку основные результаты в этой области были получены в сравнительно тонких трубках, длина которых значительно превышала диаметр [8.4, 8.5]. В микротехнологии применяются несколько десятков материалов (металлы и сплавы, полупроводники, неорганические и органические диэлектрики), а также десятки химических активных газов ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  и т. д.) и газовых смесей [8.6–8.8]. Энергетические и кинетические параметры большинства плазмохимических реакций не изучены, а их использование основано главным образом на эмпирическом подходе. Представляется перспективным изучение методом СКР кинетики и механизмов основных плазмохимических реакций.

За последние 10 лет сформировались представления о тепловом балансе полупроводниковой или диэлектрической пластины в плазмохимическом реакторе [8.9–8.11]. С помощью ряда новых методов, включая СКР, возможно решение более сложной задачи об энергетическом балансе разрядов низкого давления, применяемых для осаждения пле-

нок и травления микроструктур. Представляет интерес энергетический коэффициент полезного действия разряда по отношению к выполняемой операции (распылению, травлению и т. п.). Например, на удаление одного атома кремния с поверхности монокристалла при травлении в химически активной плазме ( $CF_4$ ,  $CHF_3$ ) затрачивается энергия от 1 до 3 кэВ, хотя для разрыва всех связей атома с ближайшими соседями необходимо примерно 20 эВ. Путем проведения балансных тепловых измерений методом СКР можно выяснить: где, в какой форме и с какой скоростью вкладываемая в разряд мощность передается поверхностям, окружающим разряд, и как это зависит от параметров разряда и конфигурации элементов реактора. Например, для емкостного ВЧ-разряда имеется три объекта, на каждом из которых могут быть изучены кинетика и механизмы теплопереноса из плазмы: потенциальный и заземленный электроды и стенка реактора. Необходимо провести для нескольких участков каждого из этих объектов полный цикл измерений, описанных в главах 5–7. В настоящее время балансные измерения проводятся только в исследованиях по удержанию горячей плазмы.

## 8.2. Ограничения и проблемы сканирующей калориметрии

**Нестационарность процесса.** В тех случаях, когда скорость процесса явным образом зависит от времени, нельзя исключать время из рассмотрения и представлять данные по кинетике нагревания в виде температурных зависимостей скорости нагревания. Явная временная зависимость появляется, если а) каталитическая активность поверхности в разряде изменяется во времени; б) изменяется концентрация возбужденных или химически активных частиц (из-за процессов на стенках реактора); в) уменьшается площадь поверхностной пленки (например, полимерной), которая химически взаимодействует с активными частицами; г) происходит изменение химического состава поверхности (при травлении сложных соединений — обогащение поверхности элементами, удаляемыми медленнее других). Определить, имеется ли явная временная зависимость, можно путем измерения скорости процесса при фиксированной температуре. Нестационарность процесса не позволяет находить энергию активации, но, вероятно, не влияет на возможность определения теплоты плазмохимической реакции на поверхности.

**Разделение тепловых источников.** В некоторых случаях интегральный тепловой поток не удастся разделить на составляющие, связанные с разными механизмами теплообмена. Например, при давлениях  $10 \div 100$  Па тепловой поток на поверхность кристалла, помещенного на плоский термостатированный ВЧ-электрод, обусловлен как ионной бомбардировкой, так и теплопроводностью нейтрального газа. Однако

на температурных зависимостях скорости нагревания эти тепловые источники не разделяются. Соответствующее уравнение баланса имеет вид

$$cph(dT/dt) = D_i + \alpha_1(T_g - T) - \alpha_2(T - T_0),$$

где первое слагаемое в правой части описывает тепловой поток, переносимый при ионной бомбардировке поверхности и рекомбинации заряженных частиц; второе — тепловой поток, обусловленный теплопроводностью нейтрального газа в разряде; третье — теплоотвод через газовый зазор между кристаллом и электродом. Его можно переписать в виде

$$cph(dT/dt) = (\alpha_1 + \alpha_2)[(D_i + \alpha_1 T_g + \alpha_2 T_0)(\alpha_1 + \alpha_2)^{-1} - T].$$

Таким образом, температурная зависимость скорости нагревания является линейной. Для разделения тепловых источников необходимо изменять по отдельности такие слагаемые, как  $D_i$  и  $\alpha_1 T_g$ , что является сложной задачей. При изменении вкладываемой мощности изменяются обе эти величины. Тепловой поток  $D_i$  не может быть уменьшен до нуля путем изменения потенциала поверхности (он минимален при плавающем потенциале). Можно, вероятно, определить  $T_g$  и  $\alpha_1$ , помещая калориметр малого размера на некотором (превышающем толщину приэлектродного слоя) расстоянии от электрода, а затем найти  $D_i$ . Однако в настоящее время задача разделения указанных тепловых источников не решена.

Очевидно, что трудно или невозможно разделить тепловые процессы, для которых температурные зависимости мощности близки. На рис. 8.1 для диапазона температур  $290 \div 800$  К построена аррениусовская температурная зависимость мощности двух тепловых источников с энергиями активации, отличающимися на 30%:  $D_1 = 100 \exp(-3000/T)$  и  $D_2 = 1000 \exp(-4000/T)$ , т. е.  $\delta E_1 = 0,26$  эВ и  $\Delta E_1 = 0,34$  эВ. Если эти источники действуют одновременно, получается суммарный тепловой источник  $D_1 + D_2$ , для разделения которого на составляющие необходим очень большой диапазон температурного сканирования. Чем меньше отличаются энергии активации двух процессов, тем меньше шансов выделить вклад каждого из них с помощью калориметрического метода.

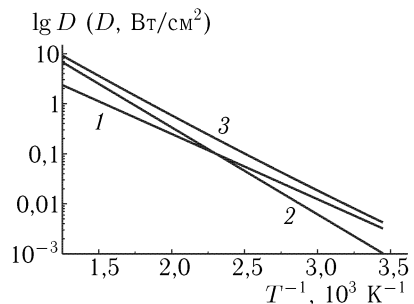


Рис. 8.1. Температурная зависимость мощности тепловых источников с близкими энергиями активации (1, 2) и их суммарная мощность (3). Энергия активации [эВ]: 0,26 (1) и 0,34 (2)

**Нестабильность параметров разряда.** Задача разделения тепловых источников усложняется из-за неизбежных случайных погрешностей измерений. В тех случаях, когда на температурной зависимости скорости нагревания нет участков с отчетливо различающимися наклонами, необходимо проводить дифференцирование этой зависимости.

Для анализа структуры интегрального теплового потока решающее значение имеют производные  $dT/dt$ ,  $d^2T/dt^2$  и  $d(dT/dt)/dT$ . Производная  $dT/dt$  отчетливо выявляет наиболее существенные изменения функции  $T(t)$ . Температурная зависимость производной  $d(dT/dt)/dT$  позволяет выявить участки с разными постоянными времени нагревания  $\tau$ , соответствующие действию разных механизмов теплопереноса, которые практически не различаются на температурной зависимости скорости нагревания. Прием многократного дифференцирования интегрального сигнала широко применяется, например, в оптической спектроскопии для разделения широких полос поглощения или излучения на составляющие [8.12].

Однако при дифференцировании любой экспериментальной зависимости возникают шумы, затрудняющие анализ производных. Например, при двойном дифференцировании кривых  $T(t)$  амплитуда шумов превышает амплитуду сигнала  $d^2T/dt^2$ . Основная причина состоит в нестабильности управляющих параметров: мощности, вкладываемой в разряд, давления и расхода плазмообразующего газа. Существуют также низкочастотные флуктуации теплового потока из разряда на поверхность и шумы в излучении лазера, с помощью которого проводится измерение температуры.

Поэтому необходимо проводить сглаживание экспериментальных данных. При аппроксимации зависимостей  $T(t)$  полиномами низшие гармоники сглаживают данные, но заметно отклоняются от экспериментальных точек; высшие гармоники начинают следить за флуктуациями экспериментальных точек, из-за чего возникают фиктивные осцилляции производных. Нужно исключить индивидуальное поведение точек, но сохранить тенденции, в которые укладывается хотя бы несколько (5–10) точек, однако неясно, как различать реальные и фиктивные особенности производных. В настоящее время методы сглаживания при дифференцировании экспериментальных зависимостей активно исследуются [8.13, 8.14].

Возможно также увеличение примерно на 2 порядка числа экспериментальных точек на кривой  $T(t)$ , если определение температуры по интерферограмме проводить не только в точках экстремумов (т. е. при сдвиге фазы на  $2\pi$  или  $\pi$ ), но и между ними (например, с шагом  $\pi/30$ ). Для стеклянных пластинок такое квазинепрерывное измерение температуры проводилось в [8.15, 8.16]. Температурный интервал между соседними точками при нагревании стекла К-8 толщиной 2,54 мм в разряде уменьшился с  $\Delta T \approx 9^\circ\text{C}$  при определении температуры по минимумам отражения света (сдвиг фазы  $2\pi$ ) до  $0,3^\circ\text{C}$ . Полученные



зависимости температуры и скорости нагревания стеклянной пластинки после зажигания разряда показаны на рисунках 8.2 и 8.3.

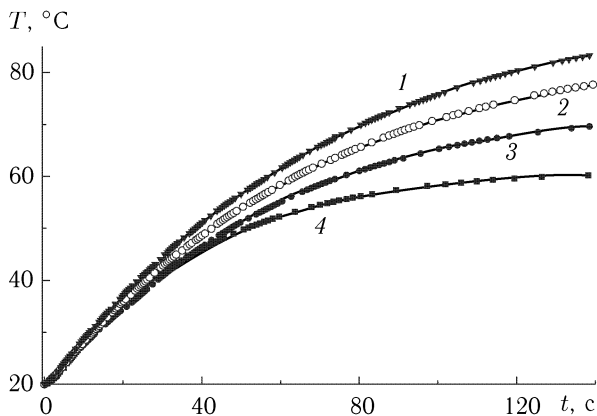


Рис. 8.2. Зависимость температуры пластинки стекла К-8 толщиной 2,54 мм от времени после зажигания ВЧ-разряда в кислороде (мощность — 80 Вт). Давление [Па]: 50 (1), 70 (2), 90 (3) и 120 (4). Пластинка лежит на плоском водоохлаждаемом электроде

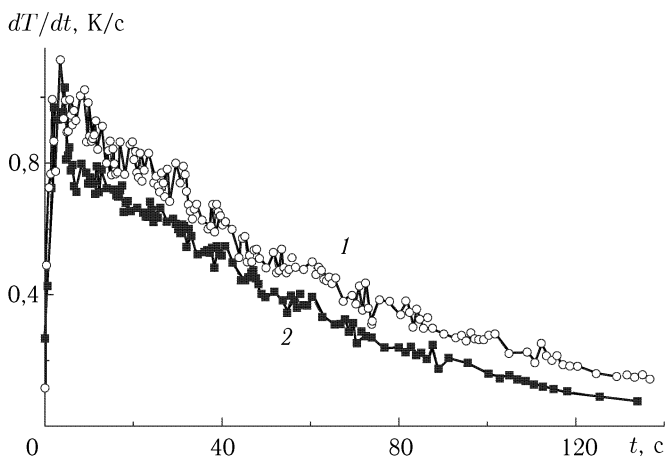


Рис. 8.3. Зависимость скорости нагревания стеклянной пластинки от времени после зажигания разряда в кислороде при давлении [Па]: 50 (1) и 90 (2)

**Давление газа.** Ограничение сверху на давление газа в реакторе связано с необходимостью выполнения условия, согласно которому параметры разряда и теплового пограничного слоя вблизи калориметра должны устанавливаться существенно быстрее, чем происходит нагревание калориметра. При давлениях порядка 1 Торр переходный режим

разряда имеет длительность порядка долей секунды, тогда как время нагревания кристалла составляет примерно 100 с. При повышении давления время установления параметров разряда и пограничного слоя увеличивается и становится сравнимым со временем нагревания калориметра. При этом коэффициент теплоотдачи изменяется в процессе нагревания калориметра. Оценки показывают, что измерения методом СКР возможны при давлениях, не превышающих существенно 30 Торр.

**Материалы.** Для оценки эффективности передачи энергии возбужденными частицами при их столкновении с поверхностью желательнее иметь калориметр из материала с максимальной каталитической активностью, полностью поглощающего энергию внутренних степеней свободы налетающих частиц. После столкновения с такой «черной» поверхностью частица уходит обратно в разряд, обладая лишь кинетической энергией, соответствующей температуре поверхности. Вероятно, роль «черной» поверхности способна выполнять структура типа пористого кремния, у которого до 70 % объема занимают пустоты нанометровых размеров; в этих пустотах частица могла бы находиться в течение времени, достаточного для релаксации энергии всех степеней свободы.

Не существует материалов, на которых достигается высокая селективность процессов релаксации энергии возбужденных уровней (например, атомы азота рекомбинируют и выделяют при этом энергию, а энергия колебаний молекул  $N_2$  не передается поверхности; атомы кислорода рекомбинируют, а тушения синглетных возбужденных уровней не происходит, и т. д.). В результате не удается разделить на составляющие тепловой источник, обусловленный протеканием различных гетерогенных процессов. Необходимо привлечение дополнительных методов диагностики, позволяющих определять, какой тип возбужденных частиц отвечает за теплоперенос из разряда на поверхность.

При низких давлениях может оказаться существенным вклад излучения разряда в резонансных линиях (в области вблизи 100 нм), где все материалы мало отражают, поскольку их показатели преломления приближаются к единице. Излучение этого диапазона является запертым, т. е. не выходит за пределы реактора из-за поглощения любыми материалами оптических окон (коэффициенты поглощения света в данной области спектра составляют примерно  $10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$ ). В настоящее время влияние резонансного излучения на скорость нагревания пока не изучено.

### 8.3. Управление параметрами температурного сканирования

Изменение температуры калориметра в методе СКР осуществляется иначе, чем в других аналогичных методах [8.17], где и скорость, и диапазон температурного сканирования задаются экспериментатором, исходя из особенностей изучаемого объекта и решаемой задачи.

Как правило, в них изменение температуры во времени является линейным. В СКР параметры сканирования не задаются извне, а закон сканирования обычно является нелинейным.

**Диапазон сканирования.** Диапазон температурного сканирования  $\Delta T = T_{\max} - T_0$  в методе СКР зависит от параметров разряда. Его верхняя граница  $T_{\max}$  определяется балансом тепловых источников и стоков. В ряде случаев желательнее иметь более широкий диапазон сканирования, чем  $\Delta T \approx 200 \div 330$  К, который достигается в разряде. В случае небольшого диапазона сканирования зависимость  $D(T)$  иногда не разделяется на участки, а представляет собой кривую без отчетливых признаков, по которым можно было бы судить о смене доминирующего механизма нагревания. Для разделения вкладов разных механизмов нагрева в наиболее общих случаях, когда одновременно действуют теплопроводность нейтрального газа, тепловыделение химической реакции на поверхности и каталитическое тепловыделение при релаксации возбужденных состояний, необходимо увеличить диапазон сканирования до  $\Delta T \approx 600 \div 700$  К. Чем больше диапазон сканирования, тем вероятнее обнаружить различные линейные участки зависимости  $D(T)$ , по которым можно проводить идентификацию механизмов.

Несколько увеличить диапазон сканирования можно, применяя в качестве калориметра полупроводниковый кристалл с большей, чем у кремния, шириной запрещенной зоны (у Si  $E_g = 1,1$  эВ при 300 К), что позволяет снизить радиационные потери. Радиационные потери для полупроводников с низкой концентрацией легирующих примесей обусловлены собственными свободными носителями заряда (электронами и дырками), концентрация которых при заданной температуре тем больше, чем меньше ширина запрещенной зоны. Например, при одинаковых параметрах разряда кристалл GaAs ( $E_g = 1,4$  эВ) достигает температур, на  $50 \div 100$  °С более высоких, чем кремний. Однако у кристалла GaAs имеется сильная полоса поглощения света колебаниями кристаллической решетки в среднем ИК-диапазоне, что при небольших температурах ( $400 \div 500$  К) приводит к более высоким, чем у Si, радиационным потерям, которые необходимо учитывать.

Наиболее эффективным методом расширения диапазона температурного сканирования представляется применение внешнего источника нагрева. Например, лазер непрерывного действия мощностью  $30 \div 100$  Вт позволяет за несколько секунд нагреть кристалл площадью  $10$  см<sup>2</sup> и толщиной  $0,5$  мм до температур, близких к  $1000$  К. Возмущающее действие на плазму отсутствует при использовании для нагревания кристалла излучения оптического диапазона ( $\lambda \approx 1 \div 10$  мкм), поскольку для разрядов низкого давления выполняется условие, препятствующее эффективному набору электроном энергии в поле оптической волны:  $\nu_{eg} \approx 10^{10} p \ll \omega \approx 10^{15} \div 10^{16}$  с<sup>-1</sup>, где  $\nu_{eg}$  — частота столкновений электрона с нейтральными частицами;  $p$  — давление газа [Торр];  $\omega$  — круговая частота излучения лазера.

Внешний источник нагрева позволяет осуществлять линейное во времени температурное сканирование. При действии дополнительных тепловых источников, обусловленных гетерогенными процессами, должны наблюдаться отклонения от линейности. Такой способ сканирования позволил бы применять СКР и в тех разрядах, в которых газ практически не нагревается (низкие давления, малая вкладываемая мощность). Например, при импульсной генерации активных частиц можно выбрать параметры импульса и геометрию системы такими, чтобы диссоциация и возбуждение молекул проявлялись в теплообмене (мощность каталитического тепловыделения на поверхности в каждом импульсе должна возрастать при линейном во времени нагревании калориметра с помощью лазера), а температура газа практически не отличалась бы от температуры стенок реактора.

Перспективна постановка экспериментов, основанных на использовании критических явлений. Например, с помощью лазера производится быстрый нагрев калориметра до температуры, превышающей температуру газа в разряде, и регистрируется температурная кинетика остывания в разряде после выключения лазера. Возможны режимы, когда греющий лазер позволяет калориметру достичь температуры, при которой каталитические и химические процессы идут столь интенсивно, что наблюдается не остывание, а дальнейшее нагревание калориметра после выключения греющего лазера.

На рис. 8.4 приведены результаты моделирования процесса, для которого после выключения греющего лазера наблюдаются траектории трех типов: остывание, стационар (неустойчивый режим) и дальнейший спонтанный нагрев калориметра в разряде с температурой нейтрального газа  $T_g = 180^\circ\text{C}$ . Радиационные потери не учитываются. Если температура калориметра в момент выключения источника нагрева превышает  $335^\circ\text{C}$ , начинается самоускорение нагрева. Если источник нагрева выключается при температурах калориметра, меньших  $335^\circ\text{C}$ , неустойчивость не развивается и температура уменьшается, приближаясь к температуре газа.

**Скорость сканирования.** Изменение скорости сканирования необходимо для проверки квазистационарного характера изучаемого про-

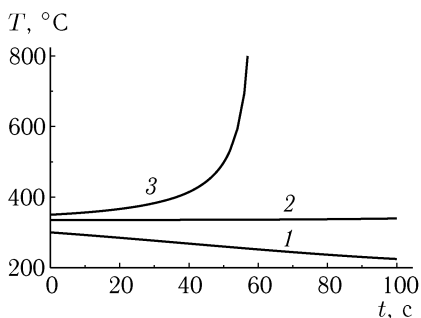


Рис. 8.4. Рассчитанная зависимость температуры кристалла после нагревания до температуры  $[\text{°C}]$ : 300 (1); 335 (2); 350 (3). Температура газа в разряде —  $180^\circ\text{C}$ ; постоянная времени нагрева  $\tau_1 = 50$  с. Действует внешний тепловой источник  $\delta H Z = 6 \cdot 10^4 \exp(-6000/T)$

цесса. Метод СКР можно применять для изучения кинетики и механизмов теплообмена, если мощность явным образом зависит от температуры поверхности, но не от времени. Если мощность какого-либо теплового источника на границе плазма–поверхность явным образом зависит от времени, необходима адаптация метода.

В объемной плазме цилиндрического реактора возможность изменения скорости температурного сканирования при неизменных параметрах разряда связана только с применением кристаллов разной толщины. Для кристаллов одинаковой формы, но разной толщины отношение постоянных времени нагрева пропорционально отношению их толщины.

Кинетикой нагревания кристалла, помещенного на плоский термостатированный электрод, можно управлять, изменяя тепловое сопротивление в зазоре. При низких давлениях газа в реакторе ( $p \leq 1$  Па) тепловой поток из разряда на поверхность обусловлен ионной бомбардировкой и не зависит от температуры поверхности. Изменяя давление газа в зазоре между кристаллом и держателем в диапазоне  $10 \div 1000$  Па, можно изменять мощность теплового стока примерно на 3 порядка. Для этого необходим герметичный прижим по периметру кристалла. Уравнение теплового баланса для инертного калориметра имеет вид  $cph(dT/dt) = D_i - \alpha(T - T_0)$ . Постоянная времени нагревания  $\tau = \alpha/cph$  уменьшается пропорционально давлению в зазоре. Однако при этом и диапазон сканирования зависит от величины  $\alpha$ , поскольку установившаяся температура кристалла  $T_{\max} = T_0 + D_i/\alpha$ .

## 8.4. Сочетание СКР с другими методами диагностики

### Температурная модуляция скорости процессов на поверхности.

Превращения частиц и энергии на поверхности происходят одновременно. Наибольшая информативность диагностики плазмохимических процессов на поверхности может быть достигнута, если вместе с тепловыми измерениями в режиме температурного сканирования проводить определение состава газовой фазы разряда. Поскольку температура поверхности является управляющим параметром плазмохимического процесса, ее увеличение приводит к увеличению скорости реакции и уменьшению концентрации активных частиц в разряде.

Если одновременно регистрировать нестационарную температуру поверхности и концентрации различных частиц (или возбужденных уровней) в разряде, то корреляция между скоростью тепловыделения  $D(t)$  и изменением концентрации  $n(t)$  может указать, какие частицы (уровни) участвуют в нагревании поверхности. В наиболее простом варианте модуляционная диагностика проводится путем одновременной регистрации нестационарной температуры поверхности и интенсивности выбранной спектральной линии или полосы. Корреляция между изменением температуры поверхности и интенсивности линии свиде-

тельствует о том, что излучающая частица участвует в химической реакции или гибнет на поверхности в результате другого процесса.

Указанный признак справедлив при небольших давлениях, при которых длина релаксации энергии возбужденных состояний превышает толщину пограничного слоя, а скорость теплообмена ограничена кинетической стадией (т. е. скоростью элементарных процессов на поверхности, а не процессами переноса).

**Вольт-амперные характеристики.** Калориметр из проводящего материала (например, кремния) может одновременно выполнять роль электростатического зонда для измерения тока и потенциала относительно опорного электрода. Изменяя потенциал калориметра, можно управлять энергией и потоком заряженных частиц на поверхность. Известно [8.2], что при отрицательных потенциалах поверхности уменьшение ионного потока приводит к уменьшению скорости химической реакции на ней. При этом, естественно, должна уменьшаться и скорость тепловыделения химической реакции. Минимум скорости реакции наблюдается при плавающем потенциале поверхности. В области электронной ветви ВАХ скорость реакции снова растет. Одновременное получение зондовых и тепловых характеристик и их объединение в виде вольт-ваттных характеристик, связывающих потенциал поверхности с тепловой мощностью, выделяющейся в реакции, представляет интерес для выяснения механизмов реакции. В настоящее время ведутся научные исследования в этом направлении [8.18].

## Заключение

Измерения температуры и тепловых потоков широко применяются в исследованиях процессов при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью. Во-первых, теплообмен как объект и метод диагностики имеет общий характер: тепловые потоки на поверхность и нагревание твердого тела происходят при любых параметрах разряда. Во-вторых, тепловые потоки и установившиеся температуры очень чувствительны к изменениям параметров разряда. В-третьих, при рутинных измерениях температуры газа в разряде проще зарегистрировать температуру термозонда, чем проводить спектральные измерения. В-четвертых, очень легко выявить тепловой эффект, связанный с протеканием гетерогенных процессов на поверхности термозонда, а интенсивность последних определяется степенью диссоциации газа и заселенностью возбужденных состояний.

Вместе с тем перечисленные достоинства тепловой диагностики относятся только к первой, измерительной стадии. Следующий этап, связанный с количественной интерпретацией первичных данных, часто превращает тепловые измерения в бесполезную трату времени. Выводы из анализа единственной измеренной величины обычно не поддаются надежному обоснованию и требуют дополнительных подтверждений. В подобных случаях потенциально эффективный метод диагностики является не источником, а потребителем информации: для интерпретации единственной измеренной величины необходимо много знать о разряде, а это знание добывается иными методами. В конце концов другие, более информативные методы приходят на место теплового и вытесняют его.

Термозондовые исследования, проводимые в 70-е и 80-е годы, были направлены не на анализ взаимодействия неравновесной плазмы с поверхностью, а на диагностику разряда контактными методами в трубках небольшого диаметра (например, на измерение температуры или степени диссоциации молекулярного газа в разряде). Отсюда вытекала необходимость следовать принципу малого возмущения разряда, применяя термозонды микроскопических размеров. Этот принцип утвердился в качестве нормы и стал основным препятствием, исключающим возможность повышения информативности тепловой диагностики. Метод позволял определять только установившиеся величины, а основная информация о кинетике и механизмах теплообмена оказывалась утраченной.

Информация, необходимая для диагностики процессов теплообмена, содержится в динамике нагревания термозонда. Чтобы регистрировать и анализировать динамику, нужно внести два изменения в основу термозондового метода: 1) от диагностики параметров разряда перейти к диагностике процессов при взаимодействии плазмы с поверхностью; 2) отказаться от следования принципу малого возмущения и перейти от микроскопических к массивным термозондам, время нагревания которых намного больше времени установления параметров разряда. Необходимость этих изменений была осознана при изучении процессов, приводящих к нагреванию монокристаллов кремния и других материалов в плазмохимических реакторах микротехнологии. Для физики газового разряда, сложившейся в период создания газоразрядных источников света, задача о взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью относилась к далекой периферии всего круга проблем, что отражалось в отсутствии как концепций, так и методов исследования теплообмена.

После того как взаимодействие с поверхностью стало одним из основных приложений газового разряда, потребовались и новые представления, и новые методы диагностики. Были найдены характерные признаки разных механизмов теплообмена, содержащиеся в температурных зависимостях тепловой мощности, которые определяются из измеренной нестационарной температуры калориметра. Появившиеся в результате этого новые возможности и полученные новые результаты свидетельствуют о возникновении нового направления тепловой диагностики, объектом исследований которого являются процессы переноса и превращения энергии при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью. Основное применение развиваемых представлений и методов связано с исследованием плазмохимических процессов на поверхности при осаждении пленок и травлении микроструктур интегральных схем.

Очевидно, что рассмотрение неравновесной и химически активной плазмы ВЧ- и СВЧ-разрядов низкого давления при сравнительно низких уровнях вкладываемой мощности не исчерпывает всех задач, явлений и проблем в области теплообмена плазмы с поверхностью. Однако автор сознательно не касался многих тепловых явлений, протекающих на границе плазма–поверхность, если эти явления происходят в разрядах другого типа. Не рассматривались разряды при больших удельных энерговкладах, разряды в мощных плазмохимических реакторах средних и высоких давлений, импульсные разряды.

Подобный выбор обусловлен специализацией автора и отражает как его привязанность к объекту 10-летних исследований, так и восхищение этим объектом. Применение такой плазмы в микротехнологии способствовало в последние 20 ÷ 25 лет наибольшим изменениям, произошедшим в технике и в жизни людей. Только благодаря ей появились компьютеры, элементная база которых создана с помо-



стью субмикронной технологии. По важнейшим параметрам (надежности, быстродействию, объему памяти) они во много раз превосходят знаменитые электронно-вычислительные машины 60-х и 70-х годов (IBM-360, БЭСМ-6, PDP-8 и т. д.). Никаким использованием другого разряда, другой плазмы (низко- или высокотемпературной) не было достигнуто за данный период ничего похожего на этот выдающийся результат. Представляется, что в следующие десятилетия разряды низкого давления сыграют важнейшую роль в наноструктурировании поверхности.

## Список литературы

### К главе 1

1. Plasma Diagnostics / Ed. *W. Lochte-Holtgreven*. Amsterdam: North-Holland, 1968. (Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена*. — М.: Мир, 1971.)
2. *Selwin G.* Optical Diagnostics Techniques for Plasma Processing. — N.Y.: AVS, 1993.
3. Диагностика низкотемпературной плазмы / Под ред. *М. Ф. Жукова, А. А. Овсянникова*. — Новосибирск: Наука, 1994.
4. *Herman I.P.* Optical diagnostics for thin film processing // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 54. P. 277–305.
5. *Пятницкий Л. Н.* Лазерная диагностика плазмы. — М.: Атомиздат, 1976.
6. *Muraoka K., Maeda M.* Laser aided diagnostics of plasmas and gases. — Bristol: IOP, 2001.
7. *Jantsch E.* Technological forecasting in perspective. — Paris, 1967. (*Янч Э.* Прогнозирование научно-технического прогресса. — М.: Прогресс, 1974.)
8. Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges. — Washington, D.C.: Nat. Acad. Press, 1991.
9. *Hopkins M.B. and Lawler J.F.* Plasma diagnostics in industry // *Plasma Phys. Control. Fusion.* 2000. V. 42. P. B189–B197.
10. *Layadi N., Colonell J.I., Lee J.T.-C.* An introduction to plasma etching for VLSI circuit technology // *Bell Labs Tech. J.* 1999. V. 4, N. 3. P. 155–171.
11. *Conrads H. and Schmidt M.* Plasma generation and plasma sources // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2000. V. 9. P. 441–454.
12. *Cooke M.J. and Hossall G.* Low-pressure plasma sources for etching and deposition // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002. V. 11. P. A74–A75.
13. *Donnelly V.M., Ibbotson D.E., Chang C.-P.* Interferometric thermometry measurements of silicon wafer temperatures during plasma processing // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1992. V. 10, N. 4. P. 1060–1064.
14. *Naeem M.D., Chidambarrao D.* Thin film temperature rise estimates during low ion bombardment in a plasma reactor // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66, N. 19. P. 2472–2474.
15. *Магунов А. Н., Лукин О. В., Мальшаков В. Г., Попов А. А.* Тепловой баланс кремниевых и кварцевых пластин в плазмохимическом реакторе // *Тр. ФТИАН*. — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 99–120.
16. *Лукин О. В., Магунов А. Н., Трушин О. С.* Распределение температуры по поверхности кремниевой пластины в вакуумной установке при неидеальном тепловом контакте с термостатированным держателем // *Тр. ФТИАН*. — М.: Наука, 1995. Т. 9. С. 62–67.

17. *Амиров И. И.* Ионно-химическое травление кремния и окиси кремния в многокомпонентной плазме // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 19–36.
18. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. — М.: Наука, 1971.
19. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
20. *Ausiello O., Ibbotson D. E., Flamm D. L.* A critical comparison of reactive etching of materials in microelectronics, fusion and space technologies // Nucl. Instrum. a. Methods in Phys. Research. 1987. V. B23. P. 419–435.
21. *Орликовский А. А., Словецкий Д. И.* Проблемы плазмохимического травления в технологии микроэлектроники // Микроэлектроника. 1987. Т. 16, № 6. С. 497.
22. *Irving S. M.* A plasma oxidation process for removing photoresist films // Sol. State Technol. 1971. V. 14, N. 6. P. 47–52.
23. *Koch A. W.* Plasma deposition and in-situ diagnostics // Intern. School of Plasma Phys. «Piero Caldirola». — Varenna, 1992. Eds. *G. Bonizzoni, W. Hooke, E. Sindoni.* Bologna: SIF, 1993. P. 377–390.
24. *Maissel L. I.* Physics of Thin Films. — N.Y.: Academic, 1966. V. 3. P. 61. (*Майссел Л. И.* Нанесение тонких пленок катодным распылением. // В сб.: Физика тонких пленок. / Под ред. *Г. Хасца, Р. Э. Туна.* — М.: Мир, 1968. Т. 3. С. 58–134.) Или: Технология тонких пленок. Т. 1. С. 424.
25. *Chen M.-M., Lee Y. H.* Heating effects in reactive etching of Nb and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131, N. 9. P. 2118–2123.
26. *Van Delft F. C. M. J. M., Ben Giesberg J.* Classification of impact-assisted etch mechanisms // Microelectron. Eng. 1998. V. 41/42. P. 387–390.
27. *Hoffman V. E., Chang H. M.* Individual wafer metallization utilizing load-locked, dose coupled conical magnetron sputtering // Sol. State Technol. 1981. V. 24, N. 2. P. 105–111.
28. *Egerton E. J., Nef A., Millikin W.* et al. Positive wafer temperature control to increase dry etch throughput and yield // Sol. State Technol. 1981. V. 25, N. 2. P. 84–87.
29. *Wardly G. A.* Electrostatic wafer chuck for electron beam microfabrication // Rev. Sci. Instrum. 1973. V. 44, N. 10. P. 1506–1509.
30. *Pellicori S. F., Peterson C. M., Henson T. P.* Transparent carbon films: comparison of properties between ion- and plasma-deposition processes // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4, N. 5. P. 2350–2355.
31. *Keaton A. L., Hess D. W.* Temperature and flow effects in aluminum etching using bromine-containing plasmas // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6, N. 1. P. 72–76.
32. *Киреев В. Ю., Данилин Б. С., Кузнецов В. И.* Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур. — М.: Радио и связь, 1983.
33. *Ивановский Г. Ф., Петров В. И.* Ионно-плазменная обработка материалов. — М.: Радио и связь, 1986.
34. *Bond R. A., Dzioba S., Naguib H. M.* Temperature measurements of glass substrates during plasma etching // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18, N. 2. P. 335–338.

35. *Магунов А.Н.* Термохимическая неустойчивость травления полимеров в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 23. С. 1–4.
36. *Martz J. C., Hess D. W., Petersen E. E.* A generalized model of heat effect in surface reactions. 2. Application to plasma etching reactions // J. Appl. Phys. 1992. V. 72, N. 8. P. 3289–3293.
37. *Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Тимов В.А.* Тепловые эффекты воздействия активированного кислорода на полиэтилен и полипропилен // Тез. II Всеросс. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем». Иваново, 2000. — С. 81–84.
38. *Hussla I., Enke K., Grunwald H., Lorenz G., Stoll H.* In situ silicon-wafer temperature measurements during RF argon-ion plasma etching via fluoroptic thermometry // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. P. 889–896.
39. *Rapakoulias D. E. and Gerassimou D. E.* Simulation of energy transfer from a glow discharge to a solid surface // J. Appl. Phys. 1987. V. 62, N. 2. P. 402–408.
40. *Visser R. J.* Determination of the power and current densities in argon and oxygen plasmas by *in situ* temperature measurements // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. V. 7, N. 2. P. 189–194.
41. *Kersten H., Deutsch H., Steffen H., Kroesen G. M. W., Hippler R.* The energy balance at substrate surfaces during plasma processing // Vacuum. 2001. V. 63. P. 385–431.
42. *Smith D. L.* Plasma processing for VLSI / Eds. *N. G. Einspurch and D. M. Brown.* — N.Y.: Academic, 1984. (Смун Д.Л. Травление при высоком давлении // Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. *Н. Айнспрука и Д. Брауна.* — М.: Мир, 1987. С. 207–252.)
43. *Daviet J.-F., Pécoud L.* Heat transfer in a microelectronics plasma reactor // J. Appl. Phys. 1993. V. 73, N. 3. P. 1471–1479.
44. *Horiike Y., Shibagaki M.* A new chemical dry etching // Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. Suppl. 1. P. 13–18.
45. *Shivashankar S. A., Robinson B.* Calorimetry in thin film processing // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4, N. 3. P. 1826–1829.
46. *Durandet A., Joubert O., Pelletier J., Pichot M.* Effect of ion bombardment and chemical reaction on wafer temperature during plasma etching // J. Appl. Phys. 1990. V. 67, N. 8. P. 3862–3866.
47. *Martz J. C., Hess D. W., Anderson W. E.* Tantalum etching in fluorocarbon/oxygen rf glow discharges // J. Appl. Phys. 1990. V. 67, N. 8. P. 3609–3617.
48. *Patel V., Patel M., Ayyagari S., Kosonocky W. F. and Misra D.* Wafer temperature measurements and end-point detection during plasma etching by thermal imaging // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59, N. 11. P. 1299–1301.
49. *Hannon J. J. and Cook J. M.* Oxidative removal of photoresist by oxygen/freon 116 discharge products // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol. 1984. V. 131, N. 5. P. 1164–1169.
50. *Melliard-Smith C. M., Mogab C. J.* Plasma-assisted etching techniques for pattern delineation // Thin Film Processes. Eds. *J. L. Vossen, W. Kern.* — N.Y.: Academic, 1979. P. 497–552.
51. *Poulsen R.* Plasma etching in integrated circuit manufacture // J. Vac. Sci. Technol. 1977. V. 14, N. 1. P. 268–271.

52. Ringel S. A., Mu X. C., Fonash S. J., Ashok S. A study of target heating in low-energy ion-beam processing // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4, N. 5. P. 2385–2388.
53. Yeh Yu., Lee C. E., Atkins R. A. et al. Fiber optic sensor for substrate temperature monitoring // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8, N. 4. P. 3247–3250.
54. Магунов А. Н. Лазерная термометрия твердых тел. — М.: Физматлит, 2001.
55. Hemminger W., Höhne G. Calorimetry. — Weinheim: Verlag Chemie, 1984. (Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. — М.: Химия, 1990.)
56. Shestak J. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. — Prague: Academia, 1984 (Шестак Я. Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987.)
57. Сазанов Ю. Н. Термический анализ органических соединений. — Л.: Наука, 1991.
58. Grey J., Jacobs P. F., Sherman M. P. Calorimetric probe for the measurement of extremely high temperatures // Rev. Sci. Instrum. 1962. V. 33, N. 7. P. 738–741.
59. Алферов В. И., Божкова Е. А., Дмитриев Л. М. Исследование баланса энергии в контрагированном тлеющем разряде, продольно обдуваемом потоком газа // ТВТ. 1982. Т. 20, № 3. С. 437–441.
60. Магунов А. Н. Исследование взаимодействия неравновесной плазмы с поверхностью методом калориметрии // ПТЭ. 1995. № 5. С. 131–139.
61. Магунов А. Н. Сканирующий калориметр в неравновесной низкотемпературной плазме // Физ. плазмы. 1997. Т. 23, № 11. С. 1018–1026.

## К главе 2

1. Rice O. K. Electronic structure and chemical binding. N.Y.; L., 1940. — Ch. 10. (Райс О. К. Электронное строение и химическая связь в неорганической химии. — М.: ИИЛ, 1949. Гл. 10.)
2. McTaggart F. K. Plasma chemistry in electrical discharges. — Amsterdam: Elsevier, 1967. (Мак-Тэггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. — М.: Атомиздат, 1972.)
3. Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А., Полак Л. С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. — М.: Наука, 1981.
4. Виноградов Г. К., Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А. О контактных методах диагностики низкотемпературной плазмы пониженного давления / В сб.: Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л. С. Полака. — М.: Наука, 1977. С. 108–134.
5. Иванов Ю. А. Термозонд / В сб.: Диагностика низкотемпературной плазмы / Под ред. М. Ф. Жукова, А. А. Овсянникова. — Новосибирск: Наука, 1994. С. 290–294.
6. Иванов Ю. А. Термозонд-микрокалориметр // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том II. — М.: Наука, 2000. С. 472–474.
7. Тимакин В. Н., Иванов Ю. А. Исследование гетерогенных физико-химических процессов в углеводородной плазме микрокалориметрическим методом // ХВЭ. 1992. Т. 26, № 4. С. 350–360.
8. Piejak R., Godyak V., Alexandrovich B., Tishchenko N. Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. V. 7, N. 4. P. 590–598.

9. *Cauquot P., Cavadias S. and Amouroux J.* Thermal energy accommodation from oxygen atoms recombination on metallic surfaces // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1998. V. 12, N. 2. P. 206–213.
10. *Scelsi G. B., Everett V., Woolsey G. A.* Temperature measurement in electrical discharges using a Fabry–Perot optical fiber interferometer // *Proc. SPIE.* 1994. V. 2292. P. 389–396.
11. *Everett V., Jones K. T., Scelsi G. B., Woolsey G. A.* Measurement of electrical discharge parameters using optical fibres // *Austral. J. Phys.* 1995. V. 48. P. 527–541.
12. *Everett V., El-Fayoumi I. M., Jones K. T., Woolsey G. A.* Optical fibre sensing of the gas temperature in a planar coil, inductively coupled plasma source // *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conf. on Gas Discharges and Applications.* — Greifswald, Germany. 1997. P. 358–361.
13. *Woolsey G. A., Scelsi G. B.* Applications for optical fibre sensors in gaseous electronics // *Proc. SPIE.* 1998. V. 3483. P. 228–232.
14. *Daugherty J. E. and Graves D. V.* Particulate temperature in radio-frequency glow-discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1993. V. 11, N. 4. P. 1126–1131.
15. *Kersten H., Deutsch H., Otte M. et al.* Micro-disperse particles as probes for plasma surface interaction // *Thin Solid Films.* 2000. V. 377. P. 530–536.
16. *Swinkels G. H. P. M., Kersten H., Deutsch H. et al.* Microcalorimetry of dust particles in a radio-frequency plasma // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88, N. 4. P. 1747–1755.
17. *Mozetič M.* Interaction of weakly ionized highly dissociated hydrogen plasma with solid surfaces // *Ann. New York Acad. Sci.* 1999. V. 891. P. 325–332.
18. *Mozetič M., Zalar A.* Recombination of neutral oxygen atoms on stainless steel surface // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 158. P. 263–267.
19. *Mozetič M., Vesel A., Gaillard M., Ricard A.* Atomic oxygen concentration in a flowing post-discharge reactor // *Plasmas and Polymers.* 2001. V. 6, N. 1–2. P. 71–79.
20. *Rapakoulas D. E. and Gerassimou D. E.* Simulation of energy transfer from a glow discharge to a solid surface // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62, N. 2. P. 402–408.
21. *Avtaeva S. V., Mamytbekov M. Z., Otorbaev D. K.* Diagnostics of magnetically enhanced RF discharges in methane, argon and methane–argon mixtures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V. 30. P. 3000–3007.
22. *Знаменский А. Г., Марченко В. А.* Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде // *ЖТФ.* 1998. Т. 68, № 7. С. 24–30.
23. *Лисовский В. А., Мышко Е. В., Яковин С. Д.* Поведение температуры нейтрального газа в ВЧЕ-разряде низкого давления в воздухе // *Прикладная физика.* 2001. № 3. С. 20–23.
24. *Карашева Т. Т., Оторбаев Д. К., Очкин В. Н. и др.* Допплеровское уширение спектральных линий и распределение возбужденных атомов и молекул по скоростям в неравновесной плазме // *Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме.* Тр. ФИАН. — М.: Наука, 1985. Т. 157. С. 124–186.
25. *Автаева С. В., Барышев Ю. П., Ишикаев Р. М. и др.* Характеристики неравновесной плазмы высокочастотного разряда низкого давления

- в  $\text{CF}_3\text{Br}$ , применяемого для травления полупроводников // Микроэлектроника. 1993. Т. 22, № 4. С. 40–50.
26. *Пайн Р. (Pein R.)* Трактовка систематических ошибок при контактных измерениях концентрации и температуры // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 1. С. 23–30.
  27. *Беркут В. Д., Дорошенко В. М., Ковтун В. В., Кудрявцев Н. Н.* Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. — М.: Энергоатомиздат, 1994.
  28. *Ono S., Teii S., Ishikawa H.* Red heat phenomenon of thin metal wire in oxygen gas plasma // Proc. XXIV ICPIG. — Warsaw, Poland, 1999. V. 1. P. 23–24.
  29. *Крылов О. В., Шуб Б. П.* Неравновесные процессы в катализе. — М.: Химия, 1990.
  30. *Shivashankar S. A., Robinson B.* Calorimetry in thin film processing // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4, N. 3. P. 1826–1829.
  31. *Childs P. R. N., Greenwood J. R., Long C. A.* Heat flux measurement techniques // Proc. of the Inst. of Mechanical Engineers: Pt. C — J. of Mechanical Engineering Science. 1999. V. 213, N. 7. P. 655–677.
  32. Handbook of Thin Film Technology / Eds. *L. I. Maissel and R. Glang.* — N.Y.: McGraw Hill, 1970. (Технология тонких пленок / Под ред. *Л. Майссела, Р. Глэнга.* — М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. С. 424.)
  33. *Steffen H., Kersten H., Wulff H.* Investigation of the energy transfer to the substrate during titanium deposition in a hollow cathode arc // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. N. 5. P. 2780–2783.
  34. *Kersten H., Snijkers R. J. M. M., Schulze J.* et al. Energy transfer from radio frequency sheath accelerated  $\text{CF}_3$  and Ar ions to a Si wafer // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64, N. 12. P. 1496–1498.
  35. *Godefroy J. C., Cléry M., Gadeant C.* et al. Thin film temperature heat fluxmeters // Thin Solid Films. 1990. V. 193–194, N. 1–2. P. 924–934.
  36. *Allison S. W., Gillies G. T.* Remote thermometry with thermographic phosphors: instrumentation and applications // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68, N. 7. P. 2615–2650.
  37. *Пашков В. Ю., Гальперин В. А., Киреев В. Ю., Баронин В. В.* Исследование энерговыделения ВЧ-мощности в плазме  $\text{SF}_6$  и на электродах планарного реактора // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1996. Т. 10. С. 101–107.
  38. *Kobayashi K., Xiao B., Tanaka S.* Effects of hydrogen molecular desorption on the heat load on plasma facing materials // Plasma Phys. Control. Fusion. 2000. V. 42, N. 7. P. 771–780.
  39. *Carruth M. R. Jr., DeHaye R. F., Norwood J. K., Whitaker A. F.* Method for determination of neutral atomic oxygen flux // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61, N. 4. P. 1211–1216.
  40. *Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А., Ярыгина В. Н.* Кинетика активных сред. Кислородно-йодный лазер // Тр. ФИАН. — М.: Наука, 1991. Т. 212. С. 123–143.
  41. *Winters H. F., Horne D.* Energy transfer to a lattice by ion bombardment // Phys. Rev. B. 1974. V. 10, N. 1. P. 55–63.
  42. *Thornton J. A.* Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources // Thin Solid Films. 1978. V. 4, N. 1. P. 23–31.

43. *Hussla I., Enke K., Grünwald H., Lorenz G., Stoll H.* In situ silicon-wafer temperature measurements during RF argon-ion plasma etching via fluoroptic thermometry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987. V. 20. P. 889–896.
44. *Kersten H., Stoffels E., Stoffels W. W.* et al. Energy influx from an rf plasma to a substrate during plasma processing // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87, N. 8. P. 3637–3645.
45. *Kersten H., Snijkers R.J.M.M., Schulze J., Kroesen G.M.W., Deutsch H., de Hoog F.J.* Energy transfer from radio frequency sheath accelerated CF<sub>3</sub> and Ar ions to a Si wafer // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64, N. 12. P. 1496–1498.
46. *Лукин О.В., Магунов А.Н.* Измерение температуры кремниевых пластин в плазмохимическом реакторе лазерным термометром с волоконно-оптической связью // *Микроэлектроника.* 1995. Т. 24, № 2. С. 119–124.
47. *Kersten H., Rohde D., Berndt J.* et al., Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe // *Thin Solid Films.* 2000. V. 377–378. P. 585–591.
48. *Bobbio S.M.* Magnetron etch technology // *Intern. School of Plasma Phys. «Piero Caldirola».* Varenna, 1992. Eds. *G. Bonizzoni, W. Hooke, E. Sindoni.* — Bologna: SIF, 1993. P. 327–341.
49. *Mozetič M., Drobnič M., Zalar A.* Recombination of neutral hydrogen atoms on stainless steel surface // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 144–145. P. 399–403.
50. *Mozetič M., Zalar A.* Recombination of neutral oxygen atoms on stainless steel surface // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 158. P. 263–267.
51. *Прохоров Ю.Г., Демичев В.Ф., Матюхин В.Д.* Измерение энергии плазмы во времени // В сб.: *Диагностика плазмы /* Под ред. *Б.П. Константинова.* — М.: Госатомиздат, 1963. С. 274–282.
52. *Лукьянов С.Ю.* Горячая плазма и управляемый ядерный синтез. — М.: Наука, 1975.
53. *Kersten H., Deutsch H., Steffen H., Kroesen G.M.W., Hippler R.* The energy balance at substrate surfaces during plasma processing // *Vacuum.* 2001. V. 63. P. 385–431.
54. *Visser R.J.* Determination of the power and current densities in argon and oxygen plasmas by *in situ* temperature measurements // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1989. V. 7, N. 2. P. 189–194.
55. *Bond R.A., Dzioba S., Naguib H.M.* Temperature measurements of glass substrates during plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. V. 18, N. 2. P. 335–338.
56. *Takaki K., Takahashi A., Fujiwara T.* Influence of a ground shield on heat flux in parallel-plate plasma system // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 3060–3065.
57. *Ringel S.A., Mu X.C., Fonash S.J., Ashok S.* A study of target heating in low-energy ion-beam processing // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1986. V. 4, N. 5. P. 2385–2388.
58. *Donnelly V.M., Ibbotson D.E., Chang C.-P.* Interferometric thermometry measurements of silicon wafer temperatures during plasma processing // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1992. V. 10, N. 4. Pt.1. P. 1060–1064.
59. *Магунов А.Н.* Исследование взаимодействия неравновесной плазмы с поверхностью методом калориметрии // *Приборы и техника эксперимента.* 1995, № 5. С. 131–139.



60. *Leroy O., Perrin J., Jolly J., Péalat M., Lefebvre M.* Thermal accommodation of a gas on a surface and heat transfer in CVD and PECVD experiments // *J. Phys. D : Appl. Phys.* 1997. V. 30. P. 499–509.
61. *Durandet A., Joubert O., Pelletier J., Pichot M.* Effect of ion bombardment and chemical reaction on wafer temperature during plasma etching // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67, N. 8. P. 3862–3866.
62. *Thomas S. III, Berg E. W., Pang S. W.* In situ fiber optic thermometry of wafer surface etched with an electron cyclotron resonance source // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1996. V. 14, N. 3. P. 1807–1811.
63. *Mozetič M., Drobni M., Zalar A.* Determination of H concentration with a Ni catalytic probe // *Proc. XXIV ICPiG.* — Warsaw, Poland. 1999. V. 5. P. 55–56.
64. *Myerson A. L.* Mechanisms of surface recombination from step-function flows of atomic oxygen over noble metals // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42, N. 9. P. 3270–3276.
65. *Шикова Т. Г., Рыбкин В. В., Титов В. А.* Тепловые эффекты воздействия активированного кислорода на полиэтилен и полипропилен // Тез. II Всероссий. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем». — Иваново, 2000. С. 81–84.
66. *Shestak J.* Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. — Prague: Academia, 1984 (*Шестак Я.* Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987.)
67. *Rabek J. F.* Experimental Methods in Polymer Chemistry. Physical Principles and Applications. — N.Y.: Wiley, 1980. (*Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. — М.: Мир, 1983. Т. 2.)
68. *Hemminger W., Höhne G.* Calorimetry. Fundamentals and Practice. — Verlag Chemie, Weinheim, 1984. (*Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. Теория и практика. — М.: Химия, 1989.)
69. *Сазанов Ю. Н.* Термический анализ органических соединений. — Л.: Наука, 1991.
70. Investigation of rates and mechanisms of reactions / Ed. *G. G. Hammes.* — N.Y.: Wiley, 1974. (Методы исследования быстрых реакций / Под ред. *Г. Хеммиса.* — М.: Мир, 1977.)
71. Thermally stimulated relaxation in solids / Ed. *P. Bräunlich.* — Berlin: Springer, 1979.
72. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. — М.: Наука, 1986.

### К главе 3

1. *Магунов А. Н.* Сканирующая калориметрия плазмохимического травления полимера в ВЧ-разряде // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 4. С. 28–31.
2. *Магунов А. Н., Гасилов А. Ю., Лукин О. В.* Лазерная сканирующая калориметрия гетерогенных процессов при взаимодействии плазмы ВЧ-разряда с твердым телом // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1994. Т. 7. С. 34–49.
3. *Магунов А. Н.* Сканирующая калориметрия // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. Т. 2. С. 448–451.
4. *Hemminger W., Höhne G.* Calorimetry. — Weinheim: Verlag Chemie, 1984. (*Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. — М.: Химия, 1990.)

5. *Magunov A. N. and Amirov I. I.* Effect of surface material and temperature on a heat power transferred with ion flux from low-pressure plasma // Proc. XXV ICPIG. — Nagoya, Japan, 2001. V. 1. P. 79–80.
6. *Магунов А. Н.* Сканирующий калориметр в неравновесной низкотемпературной плазме // Физика плазмы. 1997. Т. 23, № 11. С. 1018–1026.
7. *Магунов А. Н.* Термохимическая неустойчивость травления полимеров в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 23. С. 1–4.
8. *Mozetič M.* Interaction of weakly ionized highly dissociated hydrogen plasma with solid surfaces // Ann. New York Acad. Sci. 1999. V. 891. P. 325–332.
9. *Горелик Г. С.* Колебания и волны. — М.: ГИФМЛ, 1959.
10. *Магунов А. Н.* Исследование взаимодействия неравновесной плазмы с поверхностью методом калориметрии // Приборы и техника эксперимента. 1995, № 5. С. 131–139.
11. *Магунов А. Н.* Лазерная термометрия твердых тел. — М.: Наука, 2001.
12. *Магунов А. Н., Лукин О. В., Юсупов Р. Г.* Влияние мономолекулярной пленки Ленгмюра–Блоджетт на тепловой поток из плазмы на поверхность монокристалла кремния // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19, № 10. С. 1–4.
13. *Магунов А. Н.* Измерение скорости объемного нагрева тонких металлических пленок на кремнии в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, № 4. С. 36–40.
14. *Магунов А. Н.* Кинетика тепловыделения при взаимодействии низкотемпературной кислородной плазмы с каталитически активной поверхностью // Физ. плазмы. 2001. Т. 27, № 4. С. 378–384.
15. *Магунов А. Н.* Термохимическая неустойчивость травления полимеров в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 23. С. 1–4.
16. *Магунов А. Н.* Определение теплоты плазмохимической реакции на поверхности методом сканирующей калориметрии // ПТЭ. 2000, № 5. С. 133–139.
17. *Магунов А. Н.* Лазерная термометрия твердых тел в плазме // Приборы и техника эксперимента. 2000, № 2. С. 3–28.
18. *McMahon H. O.* Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies // J. Opt. Soc. Amer. 1950. V. 40, N. 6. P. 376–380.
19. Полупроводники. / Под ред. *Н. Е. Хеннея*. — М.: ИИЛ, 1962. С. 309, 393.
20. *Fan N. Y.* Infra-red absorption in semiconductors // Repts. Progr. Phys. 1956. V. 19. P. 107–155. (*Фань Н. И.* Поглощение ИК излучения в полупроводниках // УФН. 1958. Т. 64, № 2. С. 315–360.)
21. *Магунов А. Н., Мудров Е. В.* Оптические свойства слаболегированного монокристаллического кремния в области края поглощения при температурах  $300 \div 700$  К // Опт. и спектр. 1991. Т. 70, № 1. С. 145–149.
22. *Магунов А. Н.* Тепловое излучение оптически тонкого монокристалла кремния // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, № 4. С. 36–40.
23. *Moss T. S.* Optical properties of semi-conductors. — London: Butterworths, 1959. (*Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. — М.: ИИЛ, 1961.)
24. *Overtom F., Boyd I. W.* Dual-wavelength temperature measurement of laser-heated silicon // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1988. V. 21, N. 6. P. 550–553.
25. *Takasuka E., Torizaki E., Terashima K., Kimura S.* Direct measurement of spectral emissivity of liquid Si in the range of visible light // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67, N. 2. P. 152–154.

26. *Остроухов Н. Н.* Радиационный теплообмен тонких подложек в процессах импульсно-периодической обработки в вакууме // Микроэлектроника. 1991. Т. 20, № 1. С. 55–63.
27. *Писаревский К. Е.* Нагрев и охлаждение одиночной пластины // Электрон. Техника. Сер. 3. — Микроэлектроника. 1985, № 2. С. 88–94.
28. *Luckman G., Babcock C.P., Maynard H.L. et al.* Correlation of Si wafer FTIR spectra with wafer temperature and resist durability variations in plasma etching processes // Proc. SPIE. 1992. V. 1672. P. 573–585.
29. *Durandet A., Joubert O., Pelletier J., Pichot M.* Effect of ion bombardment and chemical reaction on wafer temperature during plasma etching // J. Appl. Phys. 1990. V. 67, N. 8. P. 3862–3866.
30. *Patel V., Patel M., Ayyagari S. et al.* Wafer temperature measurements and end-point detection during plasma etching by thermal imaging // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59, N. 11. P. 1299–1301.
31. *Timans P.J.* Emissivity of silicon at elevated temperatures // J. Appl. Phys. 1993. V. 74, N. 10. P. 6353–6364.
32. *Visser R.J.* Determination of the power and current densities in argon and oxygen plasmas by *in situ* temperature measurements // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. V. 7, N. 2. P. 189–194.
33. *Daviet J.-F., Peccoud L., Mondon F.* Heat transfer in a microelectronics plasma reactor // J. Appl. Phys. 1993. V. 73, N. 3. P. 1471–1479.
34. *Sopori B., Chen W., Abedrabbo S., Ravindra N.M.* Modeling emissivity of rough and textured silicon wafers // J. Electron. Mater. 1998. V. 27, N. 12. P. 1341–1346.
35. *Sopori B., Chen W., Madjdpour J., Ravindra N.M.* Calculation of the emissivity of Si wafers // J. Electron. Mater. 1999. V. 28, N. 12. P. 1385–1389.
36. *Свет Д. Я.* Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. — М.: Наука, 1968.
37. *Wong P. Y., Hess C. K., Miaoulis J.N.* Coherent thermal radiation effects on temperature-dependent emissivity of thin-film structures on optically thick substrates // Opt. Eng. 1995. V. 34, N. 6. P. 1776–1781.
38. *Магунов А. Н.* Определение энергетических параметров плазмохимической реакции окисления полимера методом сканирующей калориметрии // Физика плазмы. 2002. Т. 28, № 4. С. 392–400.
39. *Лукин О. В., Магунов А. Н., Трушин О. С.* Распределение температуры по поверхности кремниевой пластины в вакуумной установке при неидеальном тепловом контакте с термостатированным держателем // Тр. ФТИ-АН. — М.: Наука, 1995. Т. 9. С. 62–67.
40. *Barrat S., Pigeat P., Dieguez I. et al.* Observation of spectral and normal emissivity as a method of surface control during the growth of diamond films deposited by a microwave plasma-assisted CVD technique // Thin Solid Films. 1995. V. 263. P. 127–133.
41. *Xu H. and Sturm J.C.* Emissivity of rough silicon surfaces: measurement and calculations // Proc. Symp. Mat. Res. Soc. 1995. V. 387. P. 29–34.
42. *Самойликов В. К.* Теплообмен между подложкой и подложкодержателем в условиях их теплового контакта // ИФЖ. 1996. Т. 69, № 5. С. 761–767.

43. *Hussla I., Enke K., Grünwald H., Lorenz G., Stoll H.* In situ silicon-wafer temperature measurements during RF argon-ion plasma etching via fluoroptic thermometry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987. V. 20. P. 889–896.
44. Физические величины // Справочник / Под ред. *И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова*. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
45. *Петухов Б. С.* Теплообмен в движущейся однофазной среде. — М.: Изд. МАИ, 1993.
46. *Bond R. A., Dzioba S., Naguib H. M.* Temperature measurements of glass substrates during plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. V. 18, N. 2. P. 335–338.
47. *Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А., Полак Л. С.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. — М.: Наука, 1981.
48. *Chen M.-M., Lee Y. H.* Heating effects in reactive etching of Nb and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* 1984. V. 131, N. 9. P. 2118–2123.
49. *Тихонова Э. А., Тянгинский А. Ю., Шаронова Е. П.* Измерение температуры подложек в процессах вакуумно-плазменного травления лазерно-интерферометрическим методом // *Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника.* 1987, № 3. С. 84–87.
50. *Windt D. L., Cash W. C., Jr., Scott M.* et al. Optical constants for thin films of C, diamond, Al, Si, and CVD SiC from 24 Å to 1216 Å // *Appl. Opt.* 1988. V. 27, N. 2. P. 279–295.
51. *Топорец А. С.* Оптика шероховатой поверхности. — Л.: Машиностроение, 1988.
52. *Luckman G.* Measurement of wafer temperature-variations using photoresist reticulation thresholds // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11, N. 1. P. 99–107.
53. *Магунов А. Н.* Электрокапиллярная неустойчивость поверхности полимерной пленки в газоразрядной плазме // *Международ. науч.-техн. конф. «Тонкие пленки и слоистые структуры»*. — Москва, 26–30 нояб. 2002. — М.: МИРЭА, 2002. Ч. 1. С. 108–109.

## К главе 4

1. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках* // Под ред. *Ф. Ф. Волькенштейна*. — М.: Мир, 1969.
2. *Рейсленд Дж.* Физика фононов. — М.: Мир, 1975. 365 с. (*Reissland J. A.* The Physics of Phonons. — London: Wiley & Sons, 1973).
3. *Магунов А. Н., Лукин О. В.* Исследование механизмов теплообмена неравновесной плазмы с монокристаллом кремния // *I Росс. нац. конф. по теплообмену*. М.: Изд. МЭИ, 1994. — Т. 1. С. 189–194.
4. *Крылов О. В., Шуб Б. Р.* Неравновесные процессы в катализе. — М.: Химия, 1990.
5. *Grill V., Shen J., Evans C., Cooks R. G.* Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies: Instrumentation and phenomena // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72, N. 8. P. 3149–3179.
6. *Баранцев Р. Г.* Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями. — М.: Наука, 1975.

7. *Goodman F. O., Wachman H. Y.* Dynamics of gas-surface scattering. — N.Y.: Academic, 1976. (*Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. — М.: Мир, 1980.)
8. *Kaminsky M.* Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces. — Berlin: Springer, 1965. (*Каминский М.* Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов. — М.: Мир, 1967.)
9. *Коленчиц О. А.* Тепловая аккомодация систем газ-твердое тело. — Минск: Наука и техника, 1977.
10. *Борисов С. Ф., Балахонов Н. Ф., Губанов В. А.* Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. — М.: Наука, 1988.
11. *Leroy O., Perrin J., Jolly J.* et al. Thermal accommodation of a gas on a surface and heat transfer in CVD and PECVD experiments // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V. 30. P. 499–509.
12. *Машкова Е. С.* Отражение частиц и энергии от конструкционных материалов // *Физ. плазмы.* 1979. Т. 5, № 6. С. 1385–1398.
13. *Winters H. F., Coufal H., Rettner C. T., Bethune D. S.* Energy transfer from rare gases to surfaces: Collisions with gold and platinum in the range 1–4000 eV // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41, N. 10. P. 6240–6256.
14. *Winters H. F., Horne D.* Energy transfer to a tungsten lattice by ion bombardment // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10, N. 1. P. 55–63.
15. *Акишин А. И., Блюдов Е. В., Гужова С. К.* и др. Взаимодействие ионов малой энергии с поверхностью некоторых диэлектриков // *Вестник МГУ. Сер. Физика, астрономия.* 1972, № 6. С. 634–637.
16. *Hanley L., Lim H., Schultz D. G.,* et al. Surface energy transfer by low energy polyatomic ion collisions // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1997. V. 125. P. 218–222.
17. *Kim C., Kang H., Park S. C.* Hyperthermal (10–500 eV) collisions of noble gases with Ni (100) surface. Comparison between light and heavy atom collisions // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1995. V. 95. P. 171–180.
18. *Coufal H., Winters H. F., Bay H. L., Eckstein W.* Energy transfer from noble-gas ions to surfaces: Collisions with carbon, silicon, copper, silver and gold in the range 100–4000 eV // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44, N. 10. P. 4747–4758.
19. *Беркут В. Д., Дорошенко В. М., Ковтун В. В., Кудрявцев Н. Н.* Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. — М.: Энергоатомиздат, 1994.
20. *Thomas J. M., Thomas W. J.* Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. — N.Y.: Academic, 1967. (*Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969.)
21. *Воробьев В. П., Ковтун В. В., Кудрявцев Н. Н.* Исследование гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода в проточном реакторе. — Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991.
22. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987.
23. *Sauquet P., Cavadias S., Amouroux J.* Thermal energy accommodation from oxygen atoms recombination on metallic surfaces // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1998. V. 12, N. 2. P. 206–213.

24. *Cauquot P., Cavadias S., Amouroux J.* Mechanisms of heat transfer between non equilibrium plasma and a target covered by a semiconductor // *Ann. New York Acad. Sci.* 1999. V. 891. P. 285–295.
25. *Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K.* High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of monocrystal ZnS // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V.328. P. 10–16.
26. *Thornton J.A.* Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources // *Thin Solid Films.* 1978. V.4, N. 1. P.23–31.
27. Plasma processing for VLSI. / Eds. *N. G. Einspruch, D. M. Brown.* — Orlando: Academic, 1984. (Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. *Н. Айнспрука и Д. Брауна.* — М.: Мир, 1987.)
28. *Ивановский Г. Ф., Петров В. И.* Ионно-плазменная обработка материалов. — М.: Радио и связь, 1986.
29. *Coburn J. W., Winters H. F.* Ion and electron assisted gas–surface chemistry — An important effect in plasma etching // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50, N. 5. P. 3189–3196.
30. *Mierdel G.* Elektrophysik. — Berlin: VEB Verlag Technik, 1970. (*Мирдель Г.* Электрофизика. — М.: Мир, 1972.)
31. *Yasuda H.* Plasma polymerization. — Orlando: Academic, 1985 (*Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. — М.: Мир, 1988.)
32. Plasma Diagnostic Techniques / Eds. *R. H. Huddleston, S. L. Leonard.* — N.Y.: Academic, 1965 (Диагностика плазмы / Под ред. *Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда.* — М.: Мир, 1967.)
33. *Амиров И. И.* Ионно-химическое травление кремния и окиси кремния в многокомпонентной плазме // *Тр. ФТИАН.* — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 19–36.
34. *Байдоровцев Ю. П., Василец В. Н., Пономарев А. Н.* Кинетика и механизм реакций в поверхностных слоях полимеров под действием плазмы газового разряда // *Тез. IV Всес. симпоз. по плазмохимии.* — Днепропетровск, 1984. Ч. 2. С. 139–140.
35. *Fozza A. C., Roch J., Klemberg-Sapieha J. E.* et al. Oxydation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas // *Nucl. Instr. and Meth. B.* 1997. V. 131, N. 1–4. P. 205–210.
36. *Fozza A. C., Kruze A., Holländer A.* et al. Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1998. V. 16, N. 1. P. 72–77.
37. *Liston E. M., Martinu L., Wertheimer M. R.* Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review // *J. Adhesion Sci & Technol.* 1993. V. 7, N. 10. P. 1091–1128.
38. *Wertheimer M. R., Fozza A. C., Holländer A.* Industrial processing of polymer by low-pressure plasmas: the role of VUF radiation // *Nucl. Instr. and Meth. B.* 1999. V. 151, N. 1. P. 65–75.
39. *Акишин А. И., Блюдов Е. В., Гужова С. К.* и др. Взаимодействие плазмы ВЧ-разряда с поверхностью некоторых диэлектриков // *ЖПС.* 1970. Т. 12, № 1. С. 13–16.

40. *Войцень В. С., Гужова С. К., Титов В. И.* Воздействие низкотемпературной плазмы и электромагнитного излучения на материалы. — М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 119–120.
41. *Visser R. J.* Determination of the power and current densities in argon and oxygen plasmas by *in situ* temperature measurements // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1989. V. 7, N. 2. P. 189–194.
42. *Магунов А. Н., Гасилов А. Ю., Лукин О. В.* Лазерная сканирующая калориметрия гетерогенных процессов при взаимодействии плазмы ВЧ-разряда с твердым телом // *Тр. ФТИАН.* — М.: Наука, 1994. Т. 7. С. 34–49.
43. *Physical Chemistry of Fast Reactions* / Ed. *B. P. Levitt.* — London: Plenum Press, 1973. (Физическая химия быстрых реакций / Под ред. *Б. П. Левит.* — М.: Мир, 1976. С. 335–336.)
44. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. — М.: Наука, 1971. С. 270–272.
45. *Рохлин Г. Н.* Газоразрядные источники света. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
46. *Hemminger W., Höhne G.* Calorimetry. — Weinheim: Verlag Chemie, 1984. (*Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. — М.: Химия, 1990.)
47. *Магунов А. Н., Амиров И. И.* Effect of surface material and temperature on a heat power transferred with ion flux from low-temperature plasmas // *Proc. XXV ICPIG.* — Nagoya, Japan, 2001. V. 1. P. 79–80.
48. *Магунов А. Н., Амиров И. И.* Теплообмен плазмы низкого давления с поверхностью // IX конф. по физике газового разряда. — Рязань, 1998. Ч. 1. С. 126–127.
49. *Koenig H. E., Maissel L. I.* Application of RF discharges to sputtering // *IBM J. Res. Develop.* 1970. V. 14, N. 2. P. 176–179.

## К главе 5

1. *Лыков А. В.* Тепломассообмен. Справочник. — М.: Энергия, 1972.
2. *Vejan A.* Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79, N. 3. P. 1191–1218.
3. *Шумаков Н. В.* Метод последовательных интервалов в теплотрии нестационарных процессов. — М.: Атомиздат, 1979.
4. *Зарембо Л. К., Гусева Е. К., Лудзская Т. А.* и др. Ультразвуковой неразрушающий контроль теплофизических и прочностных свойств материалов // Тез. докл. XII Всес. конф. «Неразрушающие физические методы контроля». — Свердловск: УПИ, 1990. Т. 4. С. 197–198.
5. *Магунов А. Н.* Сканирующий калориметр в неравновесной низкотемпературной плазме // *Физика плазмы.* 1997. Т. 23, № 11. С. 1018–1026.
6. *Магунов А. Н.* Определение констант скорости тепловых процессов при взаимодействии химически активной плазмы с поверхностью // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21, № 5. С. 44–48.
7. *Франк-Каменецкий Д. А.* К нестационарной теории теплового взрыва // *Журн. физ. хим.* 1946. Т. 20, № 2. С. 139–146.
8. *Магунов А. Н., Лукин О. В., Гасилов А. Ю.* Измерение температуры газа в ВЧ-разряде низкого давления методом сканирующей калориметрии // *Теплофизика высоких температур.* 1999. Т. 37, № 2. С. 202–208.

9. Магунов А. Н., Лукин О. В. Измерение температуры газа во фторсодержащей плазме ВЧ-разряда методом сканирующей калориметрии // Физика плазмы. 2000. Т. 26, № 4. С. 355–361.
10. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высокочастотный емкостный разряд. Физика. Техника эксперимента. Приложения. — М.: Наука-МФТИ, 1995.
11. Melzer A., Flohr P., Piel A. Comparison of probe measurements and emission spectroscopy in a radiofrequency discharge // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. V. 4, N. 3. P. 424–431.
12. Лисовский В. А., Мышко Е. В., Яковин С. Д. Поведение температуры нейтрального газа в ВЧЕ-разряде низкого давления в воздухе // Прикладная физика. 2001, № 3. С. 20–23.
13. Everett V. A., El-Fayoumi I. M., Jones I. R., Woolsey G. A. Optical fibre sensing of the gas temperature in a planar coil, inductively coupled plasma source // Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications. — Greifswald, Germany. 1997. P. 358–361.
14. Паишков В. Ю., Куреев В. Ю., Галперин В. А., Баронин В. В. Измерение температуры газа в плазме высокочастотного разряда в планарном реакторе промышленного типа // Микроэлектроника. 1996. Т. 25, № 3. С. 221–225.
15. Bond R. A., Dzioba S., Naguib H. M. Temperature measurements of glass substrates during plasma etching // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18, N. 2. P. 335–338.
16. Магунов А. Н., Лукин О. В., Мальшаков В. Г., Попов А. А. Тепловой баланс кремниевых и кварцевых пластин в плазмохимическом реакторе // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 99–120.
17. Foissac C., Supiot P., Dessaux O. and Goudmand P. Comparison of Pyrex plate and spectroscopic temperature measurements for gas temperature monitoring in a nitrogen afterglow // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8, N. 4. P. 603–610.
18. Тепло- и массообмен тел с окружающей газовой средой / Под ред. А. В. Лыкова и Б. М. Смольского. — Минск: Наука и техника, 1965.
19. Кутателадзе С. С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
20. Коротев А. С., Костылев А. М., Коба В. В. и др. Генераторы низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1969.
21. Юдаев Б. Н. Техническая термодинамика. Теплопередача. — М.: Высшая школа, 1988.
22. Коган М. Н., Галкин В. С., Фридлендер О. Г. О напряжениях, возникающих в газах вследствие неоднородности температуры и концентраций. Новые типы свободной конвекции // УФН. 1976. Т. 119, № 1. С. 111–125.
23. Магунов А. Н. Размерно-зависимая плотность мощности теплового источника при нагревании монокристалла кремния в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, N. 12. С. 51–54.
24. Коленщиц О. А. Тепловая аккомодация систем газ–твердое тело. — Минск: Наука и техника, 1977.
25. Борисов С. Ф., Балахонов Н. Ф., Губанов В. А. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. — М.: Наука, 1988.



## К главе 6

1. *Rice O.K.* Electronic structure and chemical binding. — N.Y.&L., 1940. (*Райс О. К.* Электронное строение и химическая связь. — М.: ИИЛ, 1949.)
2. *McTaggart F.K.* Plasma chemistry in electrical discharges. — Amsterdam etc.: Elsevier, 1967. (*Мак-Тэггарт Ф.* Плазмохимические реакции в электрических разрядах. — М.: Атомиздат, 1972.)
3. *Крылов О. В., Шуб Б. П.* Неравновесные процессы в катализе. — М.: Химия, 1990.
4. *Касуэлл Х. Л.* Оборудование для испарения материалов в сверхвысоком вакууме и анализ остаточных газов // В сб.: Физика тонких пленок. Под ред. *Г. Хасса*. — М.: Мир, 1967. Т. 1. С. 18.
5. *Поллак Л. С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применения. — М.: Наука, 1979.
6. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980.
7. *Магунов А. Н., Мудров Е. В.* Измерение краевого угла смачивания методом диаграммы отраженного света // ПТЭ. 1990, № 5. С. 227–230.
8. *Schwarzinger G.* Experimental data on surface interactions of water vapour under vacuum and atmosphere // 2<sup>nd</sup> Europ. Vacuum Congr. — Trieste, Italy, 1990. P. 147.
9. *Магунов А. Н., Лукин О. В., Юсупов Р. Г.* Влияние мономолекулярной пленки Ленгмюра–Блоджетт на тепловой поток из плазмы на поверхность монокристалла кремния // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19, N. 10. С. 1–4.
10. *Магунов А. Н.* Диагностика теплообмена химически инертной неравновесной плазмы с поверхностью // Приборы и техника эксперимента. 1999, № 1. С. 92–97.
11. *Sugi M.* Langmuir–Blodgett films — a course towards molecular electronics: a review // J. Molecular Electronics. 1985. V. 1, N. 1. P. 3–17.
12. *Знаменский Д. А., Тодуа П. А., Шестакова Е. Ф.* и др. Фотогальванические свойства структур металл–ленгмюровская пленка перфторированного полимера–арсенид галлия // ФТП. 1991. Т. 25, № 12. С. 2219–2221.
13. *Znamensky D. A., Yusupov R. G., Mislavsky B. V.* Langmuir–Blodgett mono- and multilayers of fluorocarbon amphiphilic polymers and their application in photogalvanic metal–insulator–semiconductor structures // Thin Solid Films. 1992. V. 219, N. 1–2. P. 215–220.
14. *Магунов А. Н.* Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью / Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. — М.: ИОФ РАН, 1996.
15. Порошковая металлургия и нанесение покрытий / Под ред. *Б. С. Митина*. — М.: Металлургия, 1987.
16. *Магунов А. Н.* Кинетика тепловыделения при взаимодействии низкотемпературной кислородной плазмы с каталитически активной поверхностью // Физика плазмы. 2001. Т. 27, № 4. С. 378–384.
17. *Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А., Ярыгина В. Н.* Кинетика активных сред. Кислородно–йодный лазер // Труды ФИАН. 1991. Т. 212. С. 121.
18. *Chou C. H., Phillips J.* Platinum metal etching in a microwave oxygen plasma // J. Appl. Phys. 1990. V. 68, N. 5. P. 2415–2422.

19. Halpern B., Rosner D. E. Energy accomodation at catalytic surfaces // Chem. Soc. Faraday Trans. J. 1978. V. 74. P. 1833–1912.
20. Халперн Б., Рознер Д. Е. Неполная аккомодация энергии в реакциях на каталитических поверхностях // В сб.: Гетерогенная химия атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. С. 306–318.
21. Магунов А. Н. Неустойчивости теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью // Физика плазмы. 1999. Т. 25, № 8. С. 704–710.
22. Mozetič M. Interaction of weakly ionized highly dissociated hydrogen plasma with solid surfaces // Ann. New York Acad. Sci. 1999. V. 891. P. 325–332.
23. Mozetič M., Drobnič M., Zalar A. Recombination of neutral hydrogen atoms on AISI 304 stainless steel surface // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 399–403.
24. Mozetič M., Zalar A. Recombination of neutral oxygen atoms on stainless steel surface // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 263–267.
25. Mozetič M., Vesel A., Gaillard M., Ricard A. Atomic oxygen concentration in a flowing post-discharge reactor // Plasmas and Polymers. 2001. V. 6, N. 1/2. P. 71–79.
26. Myerson A. L. Mechanisms of surface recombination from step-function flows of atomic oxygen over noble metals // J. Chem. Phys. 1965. V. 42, N. 9. P. 3270–3276.
27. Воеводский В. В., Лавровская Г. К. Рекомбинация атомов на твердых поверхностях // ДАН СССР. 1948. Т. 53, № 2. С. 151–154.
28. Лавровская Г. К., Воеводский В. В. Реакции атомов водорода и кислорода на твердых поверхностях // ЖФХ. 1951. Т. 25, № 9. С. 1050–1058.

## К главе 7

1. Магунов А. Н. Термохимическая неустойчивость травления полимеров в плазме ВЧ-разряда // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, N23. С. 1–4.
2. Шикова Т. Г., Рыбкин В. В., Титов В. А. Тепловые эффекты воздействия активированного кислорода на полиэтилен и полипропилен // Тез. II Всеросс. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем». — Иваново, 2000. С. 81–84.
3. Магунов А. Н. Неустойчивости теплообмена неравновесной плазмы с поверхностью // Физика плазмы. 1999. Т. 25, № 8. С. 704–710.
4. Martz J. C., Hess D. W. and Petersen E. E. A generalized model of heat effect in surface reactions. I. Model development // J. Appl. Phys. 1992. V. 72, N. 8. P. 3282–3288.
5. Martz J. C., Hess D. W. and Petersen E. E. A generalized model of heat effect in surface reactions. 2. Application to plasma etching reactions. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72, N. 8. P. 3289–3293.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — М.: Наука, 1986.
7. Магунов А. Н. Определение констант скорости тепловых процессов при взаимодействии химически активной плазмы с поверхностью // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21, № 5. С. 44–48.
8. Антипов А. В., Максимов А. И., Булдукян А. А., Титов В. А. Некоторые формальные модели, описывающие нелинейное взаимодействие неравновесной плазмы с полимерами // Тез. II Всерос. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем». — Иваново, 2000. С. 72–75.

9. *Magunov A. N.* Diagnostics of catalytic and chemical surface processes in nonequilibrium plasmas using scanning calorimetry // Proc. XXV ICPIG. — Nagoya, Japan, 2001. V. 1. P. 163–164.
10. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
11. *Словецкий Д. И., Амиров И. И.* Плазмохимическое травление тугоплавких металлов // Микроэлектроника. 1990. Т. 19, № 2. С. 171–180.
12. *Fischl D. C., Rodrigues G. W., Hess D. W.* Etching of tungsten and tungsten silicide films by chlorine atoms // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135, N. 8. P. 2016–2019.
13. *Амиров И. И., Бердников А. Е., Изюмов М. О.* Процессы травления резистов в реакторе с ВЧ-индукционным источником плазмы // Микроэлектроника. 1998. Т. 27, № 1. С. 22–27.
14. *Магунов А. Н.* Сканирующая калориметрия плазмохимического травления полимера в ВЧ разряде // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 4. С. 28–31.
15. *Магунов А. Н.* Определение теплоты плазмохимической реакции на поверхности методом сканирующей калориметрии // Приборы и техника эксперимента. 2000, № 5. С. 133–139.
16. *Магунов А. Н.* Определение энергетических параметров плазмохимической реакции окисления полимера методом сканирующей калориметрии // Физика плазмы. 2002. Т. 28, № 4. С. 392–400.
17. *Магунов А. Н.* Тепловое излучение оптически тонкого монокристалла кремния // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, № 7. С. 65–70.
18. *Moraeu W. M.* Semiconductor Lithography. — N.Y.; London: Plenum, 1988. (*Моро У.* Микролитография. — М.: Мир, 1990.)
19. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. *А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.* — Л.: Химия, 1983.
20. *Бабанов Ю. Е., Световой В. Б.* Травление кремния в простых фторсодержащих травителях // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 37–61.
21. *Бакланов М. Р.* Гетерогенные реакции в процессах газового и ионно-плазменного травления кремния // Сб.: Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников / Под ред. *А. В. Ржанова и С. М. Репинского.* — Новосибирск: Наука, 1988. С. 177–235.
22. *Cabrera N., Mott N. F.* Theory of the oxidation of metals // Rep. Progr. Phys. 1949. V. 12, N. 1. P. 163–184.
23. *Winters H. F., Coburn J. W.* Surface science aspects of etching reactions // Surf. Sci. Repts. 1992. V. 14, N. 4–6. P. 162–269.
24. *Enomoto T., Denda M., Yasuoka A., Nakata H.* Loading effect and temperature dependence of etch rate in CF<sub>4</sub> plasma // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18, N. 1. P. 155–163.
25. *Flamm D. L., Donnelly V. M., Mucha J. A.* The reaction of fluorine atoms with silicon // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, N. 5. P. 3633–3639.
26. *Hannon J. J. and Cook J. M.* Oxidative removal of photoresist by oxygen/freon 116 discharge products // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol. 1984. V. 131, N. 5. P. 1164–1169.
27. *Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. — М.: Наука, 1988.

28. *Batley J. F.* The effect of geometry on diffusion-controlled chemical reaction rates in a plasma // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124, N. 3. P. 437–441.
29. *Данилин Б. С., Киреев В. Ю., Каплин В. А., Врублевский Э. М.* Контроль процессов травления материалов в низкотемпературной газоразрядной плазме (обзор) // *ПТЭ.* 1982, № 1. С. 13–29.
30. *Harshbarger W. R.* Plasma diagnostics and etching end point detection // *Plasma Processing for VLSI / Eds. N. G. Einspruch and D. M. Brown.* — N.Y.: Academic, 1984 (*Харшбарджер У. Р.* Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. *Н. Айнспрука и Д. Брауна.* — М.: Мир, 1987).
31. *Steinbach A.* Real time plasma etch diagnostics by plasma monitoring system Hercules // *Frontiers in low temperature plasma diagnostics III.* Saillon, Switzerland, 1999. P. 51–60.
32. *Heason D. J., Spencer A. G.* Infrared interference patterns for new capabilities in laser end point detection // *J. Phys. D.* 2003. V. 36. P. 1543–1549.
33. *Allen R. L., Moore R., Whelan M.* Application of neural networks to plasma etch end point detection // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1996. V. 14, N. 1. P. 498–503.
34. *Rietman E. A., Layadi N., Downey S. W.* Use of orthogonal polynomial functions for endpoint detection during plasma etching of patterned wafers // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2000. V. 18, N. 5. P. 2500–2504.
35. *Орликовский А. А., Руденко К. В.* Диагностика in situ плазменных технологических процессов микроэлектроники: современное состояние и ближайшие перспективы. Ч. IV // *Микроэлектроника.* 2001. Т. 30, № 6. С. 403–433.
36. *Лукин О. В., Магунов А. Н.* Детектирование момента окончания травления калориметрическим методом // *Микроэлектроника.* 1998. Т. 27, № 6. С. 440–447.
37. *Horiike Y. and Shibagaki M.* A new chemical dry etching // *Jap. J. Appl. Phys.* 1976. V. 15. Suppl. P. 13–18.
38. *Melliard-Smith C. M., Mogab C. J.* Plasma-assisted etching techniques for pattern delineation // *Thin Film Processes / Eds. J. L. Vossen, W. Kern.* — N.Y.: Academic Press, 1979.
39. *Барышев Ю. П., Ершов А. П., Исаев К. Ш.* и др. Диагностика плазмохимического травления SiO<sub>2</sub> на Si и определение момента окончания травления // *Тр. ФТИАН.* — М.: Наука, 1996. Т. 10. С. 77–87.
40. *Martišovič V., Zahoran M.* Transport of chemically active species in plasma reactors for etching // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1997. V. 6, N. 3. P. 280–297.
41. *Орликовский А. А., Руденко К. В.* Диагностика in situ плазменных технологических процессов микроэлектроники: современное состояние и ближайшие перспективы. Ч. III. // *Микроэлектроника.* 2001. Т. 30, № 5. С. 323–344.

## К главе 8

1. *Fischl D. S., G. W. Rodrigues, Hess D. W.* Etching of tungsten and tungsten silicide films by chlorine atoms // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135, N. 8. P. 2016–2019.

2. *Словецкий Д. И., Амиров И. И.* Плазмохимическое травление тугоплавких металлов // Микроэлектроника. 1990. Т. 19, № 2. С. 171–180.
3. *Fedyunshyn T. N., Grinkewich G. W., Chey B. A., Ma T. P.* The effect of metal masks on the plasma etch rate of silicon // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136, N. 6. P. 1799–1804.
4. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1987.
5. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. — М.: Наука, 1971.
6. *Дорфман В. Ф.* Микрометаллургия в микроэлектронике. — М.: Metallurgia, 1987.
7. Handbook of plasma processing technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions / Eds. *S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, W. D. Westwood*. — N.Y.: Noyes Publ., 1990.
8. *Layadi N., Colonel J. I., Lee J. T.-C.* An introduction to plasma etching for VLSI circuits technology // Bell Labs Tech. J. 1999. V. 4, N. 3. P. 155–171.
9. *Магунов А. Н., Гасилов А. Ю., Лукин О. В.* Лазерная сканирующая калориметрия гетерогенных процессов при взаимодействии плазмы ВЧ-разряда с твердым телом // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1994. Т. 7. С. 34–49.
10. *Магунов А. Н., Лукин О. В., Мальшаков В. Г., Попов А. А.* Тепловой баланс кремниевых и кварцевых пластин в плазмохимическом реакторе // Тр. ФТИАН. — М.: Наука, 1997. Т. 12. С. 99–120.
11. *Kersten H., Deutsch H., Steffen H., Kroesen G. M. W., Hippler R.* The energy balance at substrate surfaces during plasma processing // Vacuum. 2001. V. 63. P. 385–431.
12. *Rabek J. F.* Experimental methods in photochemistry and photophysics. Pt. 1. — N.Y.: Wiley, 1982. (*Рабек Я.* Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985. Т. 2.
13. *Hemmerich J. L., Loos J.-C., Miller A., Milverton P.* Advances in temperature derivative control and calorimetry // Rev. Sci. Instrum. 1996. V. 67, N. 11. P. 3877–3884.
14. *Dias F. M., Tatarova E.* Noise reduction in EEDF numerical differentiation technique // J. Phys. IV France. 1998. V. 8. Pr. 7. P. 257–264.
15. *Merkulov S. V., Magunov A. N.* Continuous temperature measurement of transparent plates in low-pressure plasma using laser interferometric technique // «Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics III». — Saillon, Switzerland, 1999. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne. — P. 101–104.
16. *Магунов А. Н., Меркулов С. В.* Лазерная интерференционная непрерывная термометрия прозрачных пластин // ПТЭ. 2001, № 3. С. 140–145.
17. *Hemminger W., Höhne G.* Calorimetry. — Weinheim: Verlag Chemie, 1984. (*Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. — М.: Химия, 1990.)
18. *Stamate E., Sugai H., Ohe K.* Principle and application of a thermal probe to reactive plasmas // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80, N. 17. P. 3066–3068.

## Предметный указатель

- А**  
Адиабатический режим 23, 235  
Аддитивность тепловых потоков 33, 231  
Адсорбированный слой 147, 183, 211, 231  
Адсорбция физическая 147, 156, 210  
— химическая 147, 156  
Азот ( $N_2$ ) 38, 120, 160, 161, 166, 184, 193  
Аргон (Ar) 120, 154, 160, 161, 163  
Аррениусовская зависимость 91, 92, 107, 181, 221, 230, 279  
Арсенид галлия (GaAs) 77, 80, 82, 105  
Атмосферные полосы  $O_2$  166
- Б**  
Баланс потоков 38, 45  
Брюстера угол 138
- В**  
Взрыв тепловой 65, 95, 226, 227, 229, 235  
Внутренние параметры разряда 8  
Волоконно-оптический термозонд 25, 35  
Вольфрам (W) 45, 51, 149, 151, 158, 277  
ВЧ-разряд 11, 45, 53, 164, 165, 166, 184  
— емкостный 165  
— индукционный 14  
Вязкость кинематическая 160, 199
- Г**  
Галлия фосфид (GaP) 77, 80, 82  
Гелий (He) 40, 120, 149, 152, 154, 160, 161  
Германий (Ge) 78, 80, 82  
Гетерогенные процессы 44, 181  
Гидрофильность поверхности 212
- Гидрофобность поверхности 212  
Грасгофа число 199
- Д**  
Дезактивация возбужденных состояний 35, 44, 72, 210, 226  
Диагностика 8, 15, 24, 285  
Диапазон сканирования 77, 283  
Друде модель 97
- З**  
Запрещенной зоны ширина 77, 80, 107, 156  
Золото (Au) 44, 111, 139, 152, 224
- И**  
Измерение тепловой мощности 47, 76  
— — — градиентный метод 47  
— — — балансный метод 49  
— — — по скорости нагревания 51  
Излучение тепловое 38, 95  
— разряда 163  
Измерительный метод 9  
Изотермический режим 23, 234  
Или-Райдила механизм 156  
Индия фосфид (InP) 80, 82  
Инконель 227  
Инкремент неустойчивости 240  
Интерферометрия лазерная 76  
Исследовательская программа 9, 15, 66
- К**  
Калориметрия 30  
— дифференциальная 92  
— сканирующая 33, 71  
Кварц плавленный 82, 102, 120, 137, 140, 156  
Кислород ( $O_2$ ) 120, 160, 161, 166, 184, 193

- Кнудсена слой 66, 195, 205  
— число 39, 42, 195  
Константа скорости нагревания 73, 91  
Константан 45  
Контактный теплоотвод 99, 112  
Континуальный теплообмен 40, 161, 188, 195  
Коэффициент аккомодации 148, 157, 170  
— излучения 95, 96, 106, 108  
— — металлов 111  
— отражения энергии 149  
— поглощения 135  
— теплоотдачи 40, 118, 184, 191  
Кремний (Si) 80, 81, 82, 96, 101, 138, 154  
Кремния двуокись ( $\text{SiO}_2$ ) 21, 82, 102, 137, 156  
— нитрид ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 21, 136, 137  
Кристалл оптически тонкий 96  
Критерии достоверности 29
- Л**  
Лавинная дезактивация 226  
Лазер 9, 16, 76, 138, 283  
— гелий-неоновый 77, 81  
— YAG:Nd 77, 81  
— полупроводниковый 77  
Ленгмюра–Блоджетт пленка 79, 212  
Ленгмюра–Хиншельвуда механизм 156  
Линии резонансные 163, 168, 282  
Лития ниобат ( $\text{LiNbO}_3$ ) 60, 81
- М**  
Массоотдачи коэффициент 223  
Медь (Cu) 111, 120, 152, 156, 277  
Метод «зажигания поверхности» 228  
Механизмы теплообмена 168  
Микротехнология 10, 15, 265, 277  
Микрочастицы в разряде 35, 43, 244  
Модель серого излучателя 98, 103  
Момент окончания травления 24, 26, 264
- Н**  
Нагрев квазистационарный 72, 208  
— объемный 129  
— поверхностный 130  
Неустойчивости подавление 243, 244  
Неустойчивость термохимическая 235, 237  
Никель (Ni) 44, 50, 57, 63, 228  
Нуссельта число 40, 65, 183, 195, 199, 204, 263
- О**  
Ограничения диффузионные 169, 180  
— кинетические 169, 217, 222  
Оптическая спектроскопия 9, 21, 190, 273  
Отражение брэгговское 147
- П**  
Плазмохимия 46  
Плазмохимический реактор 11  
Платина (Pt) 44, 50, 219  
Поглощение света кристаллом 95, 105, 135  
Пограничный слой 160, 180, 192, 194, 200, 204  
Подложка 11, 18, 21, 24, 28, 112, 213, 267  
Подобие тепло- и массопереноса 262  
Полиимид 25, 46, 110, 156, 236, 238  
Полиметилметакрилат (ПММА) 120  
Потенциал самосмещения 167, 174, 175  
Прандтля число 199  
Процессы переброса 147
- Р**  
Равновесие тепловое 37, 149  
Радиационный теплоотвод 95, 133  
Радикалы 11, 44, 155, 158, 213, 257  
Размерная зависимость 200, 263  
Разряд импульсный 206  
— тлеющий 18, 48, 164, 167, 241  
Реакция ионно-стимулированная 254  
Рекомбинация атомов 44, 155  
— заряженных частиц 155
- С**  
Самоускорение нагрева 23, 225, 237  
СВЧ-разряд 11, 62, 63, 129, 190  
Сглаживание данных 280

- Селективность реакций 266, 268, 270, 282
- Серебро (Ag) 44, 50, 152, 156, 228
- Серы гексафторид (SF<sub>6</sub>) 26, 50, 118, 163, 244, 255
- Сечение газокинетическое 161
- Синглетный кислород 157, 159, 160, 166, 211, 220
- Синергизм тепловых потоков 33, 231
- Скачок температуры у поверхности 66, 194, 205
- Скорость реакции 16, 181, 230, 240, 257
- сканирования 284
- Сопrotивление тепловое 48, 117, 118
- Спектр излучения плазмы 164
- теплового излучения арсенида галлия 105
- — — кварца 102
- — — кремния 101
- Стабилизация излучательная 104
- неустойчивости 243
- Стелларатор 10
- Температура** газа в разряде 36, 175
- критическая 238, 241
- микрочастиц 35, 43
- подложки 18, 29, 266, 267
- Температурная конвекция 200
- Температурное сканирование 72, 171, 282
- Тепловое излучение полимерной пленки 109
- сопротивление 29, 48, 117, 115, 118
- Тепловой взрыв локальный 241
- поток интегральный 47, 133
- Тепловые потери калориметра 53, 94, 121
- Теплоемкость газов 120
- Теплообмен квазистационарный 72, 208
- континуальный 40, 132, 161, 188, 195
- нестационарный 197, 198, 278
- свободномолекулярный 40, 118, 188
- Теплообмена лимитирующие стадии 169
- механизмы 168
- Теплоотдачи коэффициент 37, 40, 60, 191
- Теплопроводность газа 120
- Теплота конденсации 157
- реакции 46, 237, 247
- фазового перехода 157, 158
- Теплофизические свойства 119
- Термогравитационная конвекция 163, 199
- Термозонд 31, 34, 38, 46, 53, 63, 65, 67, 69
- Термометрия лазерная 29, 76
- Термопара в разряде 35, 39, 43, 65
- Тетрафторсилан (CF<sub>4</sub>) 120
- Токамак 10, 56
- Точка перегиба 75, 201, 227, 235, 238, 243, 262
- Травление кремния 94, 233, 246
- полимерной пленки 236
- Траектория фазовая 73
- Управляющие параметры** разряда 9, 21, 70
- Фенолформальдегидная смола** 27, 235, 238, 240, 245, 251, 259, 267
- Формы ВЧ-разряда** 185, 186, 238
- Фурье закон** 178
- Число столкновений** 161
- Чувствительность калориметра**
- энергетическая 81
- температурная 77
- Экзотермическая реакция** 71, 230
- Эндотермическая реакция** 71, 223, 230, 277
- Энергетически «черная поверхность»** 282
- Энергия ионов** 12, 13, 146, 150, 244