

04;12
©1995

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

А.Н.Магунов

Представление кинетики теплообмена и химических реакций при взаимодействии излучения или плазмы с поверхностью обычно проводят с использованием переменных время-температура или время-производная температуры по времени [1,2]. Использование этих зависимостей, безусловно, оправдано в случае, если мощность тепловых источников в нестационарном уравнении теплового баланса поверхности явным образом зависит от времени t (при импульсном воздействии и т. д.). В стационарных газовых разрядах тепловые источники на границе плазма-поверхность явным образом зависят только от температуры T поверхности. При изучении переходных процессов теплообмена экспериментальные данные по температурной кинетике поверхности удобнее представить в виде зависимости переменных T и dT/dt , исключив время. Эти зависимости являются аналогом фазовых траекторий в механике [1], а в задачах теплообмена позволяют получить изображение основных особенностей интегрального теплового источника. В ряде случаев такое представление выявляет структуру источника, т. е. механизмы теплообмена [3]. В данной работе методом сканирующей калориметрии проведено восстановление структуры источника и измерение констант скорости теплообмена плазмы с поверхностью и тепловыделения химической реакции.

Эксперимент проведен в цилиндрическом кварцевом реакторе с ВЧ возбуждением разряда (13.56 МГц) в кислороде при давлении 50 Па и скорости прокачки 40 см³/мин. Калориметром является монокристалл кремния (размером 2×2×0.048 см), на одну из поверхностей которого нанесена полимерная пленка (фоторезист на основе фенолформальдегидной смолы) толщиной 1.6 мкм. Подробно схема измерений приведена в [3]. После зажигания разряда регистрируется зависимость температуры калориметра от времени

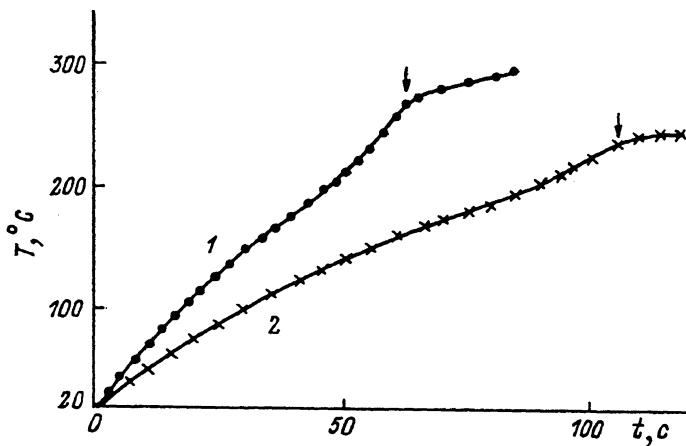


Рис. 1. Температура калориметра после зажигания разряда при вкладываемой мощности 280 (1) и 140 Вт(2). Стрелкой показан момент полного удаления полимерной пленки.

(рис. 1), которая является решением нестационарного уравнения теплового баланса. Проводится дифференцирование полученных кривых и построение температурных зависимостей производной dT/dt . Нестационарное уравнение теплового баланса калориметра имеет следующий вид:

$$c\rho h dT/dt = (\alpha_1 + \alpha_2)(T_g - T) + RZ \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где c , ρ и h — удельная теплоемкость, плотность и толщина монокристалла (теплоемкостью полимерной пленки пренебрегаем), α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи на границах раздела плазма-кремний и плазма-полимер, T_g — температура газа на границе кнудсеновского слоя, R (Дж/г) — тепловой эффект реакции окисления полимера, Z (г/см²с) — скорость гетерогенной реакции, ΔE — эффективная энергия активации.

Аналогичная форма уравнения используется в теории воспламенения [4] и лазерной термохимии [1]. Структура уравнения в графической форме (рис. 2) позволяет определить параметры правой части (1), т. е. решать обратную задачу по определению составляющих теплового источника. Такая возможность основана на существовании индивидуальных температурных зависимостей мощности, передаваемой калориметру каждым из тепловых источников [3].

Рассмотрим сканирующий калориметр как релаксационный спектрометр тепловых процессов на межфазной границе. Линеаризуя экспоненту в (1), получаем следующее

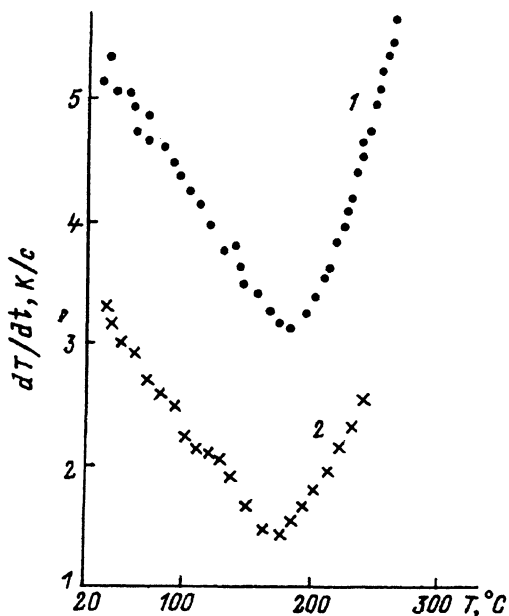


Рис. 2. Температурная зависимость скорости нагревания калориметра до момента удаления пленки с поверхности. Мощность 280 (1) и 140 (2) Вт.

уравнение:

$$dT/dt = (-k_1 + k_2)T + (k_1 - k_3)T_0; \quad (2)$$

$$k_1 = (\alpha_1 + \alpha_2)/cph, \quad k_2 = RZ\Delta E/cphkT_0^2;$$

$$k_3 = \frac{RZ}{c\rho T_g} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_0}\right) \left(\frac{\Delta E}{kT_0} - 1\right).$$

Параметры k_1 , k_2 и k_3 имеют размерность обратного времени (c^{-1}), k_1 является константой скорости теплообмена плазмы с поверхностью, k_2 — константой скорости тепловыделения химической реакции, k_3 — вспомогательным параметром. Параметр T_0 называется температурой самовоспламенения [4]. На рис. 2 видно, что линейный рост скорости нагрева с температурой (правая ветвь графика) начинается при $T_R \approx 180^\circ \text{C}$ (T_R на несколько десятков градусов ниже, чем T_0). При меньших температурах этот тепловой источник не играет роли вследствие сильной температурной зависимости скорости реакции и сопутствующего ей тепловыделения. С момента пробоя газа до достижения калориметром температуры T_R уравнение теплового баланса

содержит единственный тепловой источник, обусловленный кондуктивным (или конвективным) теплопереносом:

$$dT/dt = k_1(T_g - T). \quad (3)$$

Полученные эмпирические аппроксимации левой и правой ветвей графика (рис. 2) позволяют определить константы скоростей k_1 и k_2 . Значение k_2 получается в результате вычитания аппроксимаций, соответствующих уравнениям (2) и (3). Для мощности 280 Вт, вкладываемой в разряд (средняя удельная мощность 23 мВт/см^3), аппроксимации имеют вид

$$dT/dt = 5.50 - 1.614 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}\text{C}), \quad T \leq T_R; \quad (4)$$

$$dT/dt = -2.22 + 2.836 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}\text{C}), \quad T > T_R. \quad (5)$$

Из (4) следует, что константа $k_1 = 1.614 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Вычитая (4) из (5), получаем уравнение для скорости нагрева калориметра за счет тепловыделения химической реакции:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_R = -7.72 + 4.45 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}\text{C}), \quad k_2 = 4.45 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}. \quad (6)$$

На величину k_2 влияет не только скорость реакции, но и теплоемкость калориметра. Если вместо параметров монокристалла подставить в выражение для k_2 параметры полимерной пленки ($c \approx 1 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$, $\rho \approx 1.2 \text{ г/см}^3$, $h = 1.6 \text{ мкм}$), константа скорости принимает значение $k_2 = 19.4 \text{ с}^{-1}$. Однако в любом случае скорость реакции на поверхности зависит от теплоемкости всего образца. Эта особенность экзотермической гетерогенной реакции позволяет проводить ее изучение в условиях замедленного развития неустойчивости.

Таким образом, последовательное (во времени или по температуре) включение разных тепловых источников нагрева, а также разная температурная зависимость их мощности, позволяют определять спектр констант скоростей тепловых процессов при взаимодействии химически активной плазмы с поверхностью. Линейные зависимости между dT/dt и T для каждого источника соответствуют дискретному характеру спектра. Для более сложных систем (со многими тепловыми источниками разной природы) восстановление структуры возможно при двукратном и т.д. дифференцировании решения $T(t)$ уравнения теплового баланса, либо с помощью спектрального анализа функции $dT/dt = f(T)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-01-297).

Список литературы

- [1] Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия. М.: Наука, 1992. 296 с.
- [2] Bond R.A., Dzioba S., Naguib H.M. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. N 2. P. 335-338.
- [3] Магунов А.Н., Гасилов А.Ю., Лукин О.В. // Тр. ФТИАН. 1994. Т. 7. С. 34-49.
- [4] Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 536 с.

Институт микроэлектроники РАН
Ярославль

Поступило в Редакцию
11 ноября 1994 г.
