了解微加工纳米量热计的性能及其对低温等离子体放电能量通量的响应

短标题：纳米量热计对等离子体放电能量通量的响应 es

作者：Corbella 等

Carles Corbella [1,2,a)]，Feng Yi [1]和 Andrei Kolmakov [3,b)]

[1]美国国家标准与技术研究院（NIST）材料测量科学部（MML），美国马里兰州盖瑟斯堡，邮编 20899[2]马里兰大学化学与生物化学系，美国马里兰州大学公园市，邮编 20742[3]美国国家标准与技术研究院（NIST）纳米器件表征部（PML），美国马里兰州盖瑟斯堡，邮编 20899

[a)]电子邮箱：carles.corbellaroca@nist.gov [b)]电子邮箱：andrei.kolmakov@nist.gov

等离子体诊断缺少能够在等离子体辅助微加工过程中跟踪基底温度的快速、高灵敏度量热传感器。本研究使用一种新型纳米量热计传感器，探测氩和氧射频辉光放电产生的能量通量。该探针由一层超薄 SiN_x 膜（100 nm）和一条光刻定义的铂微条带（100 nm）构成，后者用作经校准的电阻温度计。根据实验几何结构和等离子体参数，在射频等离子体作用下，传感器温度可在一秒内从室温升至数百度。这种灵敏度和响应速度得益于传感器经过预先设计的低热容，以及冷却通道热导的大幅降低。这些特性使其能够灵敏地检测表面上的低能等离子体通量，并通过将传感器偏置在负电位或正电位，快速区分离子通量和电子通量。将这些偏置纳米量热计的能量读数与测得的结果进行了比较

后者是使用朗缪尔探针和阻滞场能量分析仪（RFEA）评估的离子和电子动能耗散。最后，从基线漂移、退化和寿命等方面讨论了等离子体纳米量热计的稳健性。

I. 引言

等离子体清洗、等离子体辅助沉积和刻蚀是半导体制造业中不可或缺的工艺[1-5]。与广泛使用的光学和电学等离子体诊断计量技术不同，量热探针，或更广义地说热通量探针，是一种不太传统但不断发展的计量技术，它利用辐射和粒子通量的热效应进行等离子体诊断[6-9]。

朗缪尔探针、电容探针、法拉第杯[10-13]、阻滞场能量分析仪（RFEA）[14-16]、质谱分析[17], 和光学光谱学[18,19], 都是表征等离子体辅助微加工过程的成熟诊断工具。然而，这些技术并不适合直接追踪基底层面的热负荷。另一方面，要评估采用等离子体放电进行材料加工的可行性和结果，必须以足够的灵敏度和响应时间对热通量进行原位实时监测[20]。测得的热通量还应提供基准，以支持基础性的等离子体-表面相互作用研究[21,22]。因此，无论对于科学研究还是工业应用，开发能够在长时间等离子体工艺期间高效运行的微型快速量热计，都是一项意义重大的里程碑。等离子体纳米量热计的设计和性能正是本文的研究动机。

人们开发了多种被动和主动量热探针设计，主要基于热电偶或热电堆，通常配有特定的催化涂层，用于选择性检测等离子体活性粒子[23-27]。这类计量技术不仅设计和读出方式简单且用途广泛，还具有出色的重复性和灵敏度。目前，等离子体热探针的研发重点是提高其

灵敏度和选择性，并缩短响应时间[28,29]。缩短响应时间将有助于扩大压力范围[30]，并使探针能够在与低至中频脉冲等离子体辅助工艺相关的快速等离子体瞬态期间运行[31,32]。此外，研究人员正在努力缩短传感器的校准时间，并通过集成类朗缪尔探针功能来提升其吸引力[33]。

尽管催化敏化量热传感器经过调校，可选择性地测量活性自由基的通量，但量热传感器对其他等离子体能量通量的总体响应，仍是一个具有重要实际意义的研究领域。后者已由 Kersten 等人进行了全面综述[8,34]。本质上，等离子体传递至表面的热通量可表示为以下各分量之和[23]：

$$J_{\text{plasma}} = J_{\text{i}} + J_{\text{e}} + J_{\text{ph}} + J_{\text{n}} \quad (1)$$

其中，J_{i} 是离子贡献的能量通量，包括其动能和势能（复合）部分；J_{e} 是入射电子带来的能量通量（包括二次电子发射的影响）；J_{ph} 是等离子体产生的光子的辐射通量（包括紫外线和红外线部分）；J_{n} 是中性粒子带来的能量通量，例如高能中性粒子、自由基和亚稳态原子。后者还包括吸附热、复合热和凝结反应热。在稳态下，这些热源输入的热能必须与基底通过热传导（经由基底和气相）产生的散热相平衡；在高压和高温条件下，对流和辐射也分别会产生影响[34]。

使用量热传感器测量的热通量灵敏度和范围，很大程度上取决于其设计以及活性材料的选择。此外，时间分辨率因而也包括数据采集速率，直接与传感器的热容相关。因此，采用低热质量传感器来监测不同等离子体物种引起的温度变化，将大有裨益。这类热质量较低的传感器称为纳米（或微型）量热计，广泛用于快速量热分析[35]。它们本质上由悬置在硅框架上的微加工自支撑薄膜多层结构组成，具有温度灵敏度高、响应时间极短等独特特性。然而，纳米量热计用于技术等离子体诊断的历史较短[29],，许多问题仍有待进一步研究，例如它们对特定能量通量的相对响应，以及超薄传感器在严苛等离子体环境中的寿命。

在这项工作中，我们测试了一种快速、灵敏的纳米量热传感器。该传感器基于光刻定义在悬空 SiN_x 膜[29,36,37]顶部的超薄铂电阻。我们在定制的研究反应器中，利用氩和氧射频感应耦合（ICP）模拟等离子体，对其性能和稳定性进行了表征。等离子体参数经过调整，以模拟微加工工艺中使用的参数。为此，我们使用朗缪尔探针和阻滞场能量分析仪（RFEA）对等离子体放电进行了预表征。远程射频感应耦合等离子体源的运行，以及向传感器施加直流偏压的选项，使我们能够分别控制等离子体密度和入射带电粒子的动能[1]。通过调节离子的能量和通量，并测量温度读数的相应变化，我们厘清了各热作用因素所起的作用。这些变化与

电功耗散机制相关。文章最后讨论了纳米量热计暴露于反应性（氧）和非反应性（氩）等离子体中的使用寿命。

II. 实验

A. 等离子体反应器与诊断

1. 真空系统

等离子体纳米量热实验是在专用反应器中进行的

配备了一套等离子体诊断工具（图 1）。核心部分由一个真空十字腔室组成，配有用于水平移动和旋转的磁操纵器。接地的传感器支架通过 L形支架安装在操纵器上。纳米量热计传感器芯片与接地支架在电学和热学上相互隔离，因此可以施加外部直流偏压。顶部法兰上安装了一个远程射频感应耦合等离子体放电源（13.56 MHz），工作功率为 10 W 至 100 W。产生的等离子体经由一根垂直石英管传播至支架位置；该石英管长约 20 cm，内径为 22 mm。石英管下端由一片接地的淋浴头式铝电极箔封住，箔片上有一组穿孔小孔，排列方式旨在改善样品前方的等离子体均匀性。铝制淋浴头与传感器表面之间的间隙为 12 mm；当射频功率约为 50 W 或更高时，间隙中充满等离子体羽流。可使用手动挡板方便地截断等离子体通量。反应器通过节流阀由一台涡轮分子泵（0.07 m^3/s）抽气，并由两台串联的机械泵作为前级泵。本底压力低于 10^{-3} 帕。本研究使用了超高纯度的氩气和 O_2 气体

（0.99999 mol/mol）。等离子体压力由 Baratron 压力计测量，并可通过调节气体输送速率和抽气速率进行精细控制。

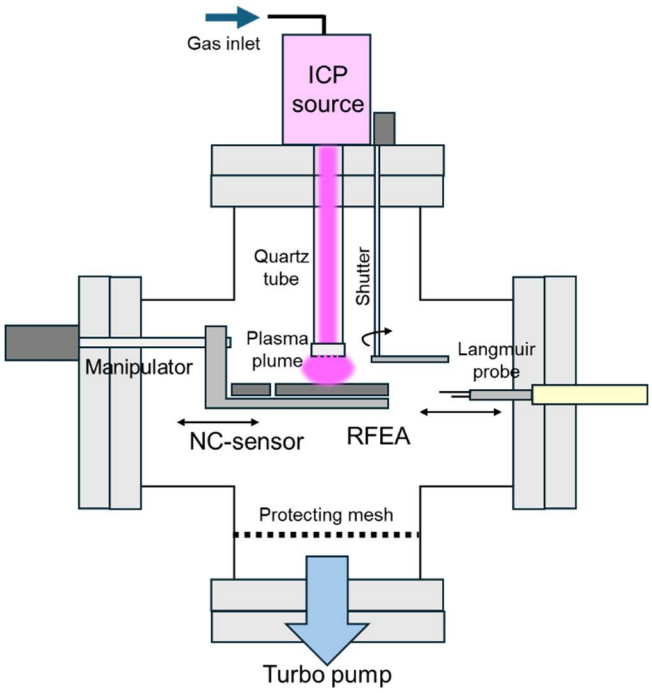

图 1. 用于测试纳米量热计（NC）的等离子体反应器组装后的正面示意横截面图。图中标出了主要部件和等离子体诊断系统。ICP：电感耦合等离子体；RFEA：阻滞场能量分析仪。

2. 等离子体表征

等离子体监测器由以下元件组成：

- 朗缪尔探针：使用经过射频滤波的朗缪尔探针和补偿电极测量等离子体密度、电子温度、等离子体电势以及电子能量分布函数（EEDF），以避免等离子体电势附近的电流-电压曲线畸变。探针尖端由一根长 10 mm、直径 0.4 mm 的

钽丝构成，可沿磁驱动支架的同一轴线移动。

- 阻滞场能量分析仪（*RFEA*）：上述L形支架支撑着纳米量热计外壳以及一个直径为10 cm的RFEA外壳。紧凑的细平行栅网组中，上层栅网与收集极之间的总距离约为0.5 mm，可最大限度地减小工作压力较高时内部碰撞导致的离子散射。测量离子电流随阻滞电压的变化，并将其转换为离子能量分布（IED）。通过对RFEA外壳施加直流偏置，可收集能量高达2000 eV的离子。

下文报告的纳米量热实验在 1 Pa 至 10 Pa 的压力范围和 80 W 射频功率下进行，以使等离子体参数（例如密度、离子通量、电子/离子能量）处于工业ICP清洗和刻蚀应用所采用参数的范围内（表 I）[1,38]。

表 I. 使用朗缪尔探针和阻滞场能量分析仪测得的 Ar 和 O_2 电感耦合等离子体放电参数：射频功率（P_{RF}）、压力（p）、等离子体密度（n）、电子温度（T_e）、等离子体电势（V_p）、离子峰值能量（E_i）和离子通量（j_i）。同时列出微纳加工实验室中等离子体加工所用的典型数值以供比较[1,38]。

	氩	氧	微加工
P_{RF} (W)	10 到 80	60 到 80	>100
p（帕）	1.3 至 6.5	6.5	0.1 至 150
n（m^{-3}）	1×10^{15} 至 5×10^{16}	3×10^{15} 至 5×10^{15}	10^{14} 至 10^{19}
T_e (电子伏特)	2 至 5	4 至 5	1 至 7
V_p (伏特)	20 至 30	35 至 40	20 至 40
电子$_i$ (电子伏特)	20 至 130	35 至 140	20 至 2000
j_i (A/m^2)	1 至 30	15 至 25	0.01 至 500

B. 等离子体纳米量热法

1. 纳米量热计传感器

本研究使用的纳米量热计组件是先前其他研究中报道的系统的一个版本[29]。通过光刻工艺，在硅芯片框架上的低应力自支撑超薄 SiN_x 膜（面积为 2 mm × 7.25 mm）上定义了铂电阻微带（图2）。简而言之，首先在一片抛光的、厚度为 500 μm 的硅晶圆两面镀上 100 nm 厚的 SiN_x 薄膜。随后，在一面使用 10 nm 厚的钽作为黏附层，镀上一层 100 nm 厚的铂层。然后，通过光刻定义铂微带和电极焊盘。使用氢氧化钾对硅晶圆进行背面蚀刻，直至到达带有铂结构的 SiNx 界面

作为最后一道制造工序，通过对芯片进行空气退火，提高纳米量热计传感器的坚固性[36]。最终结构由一层面向等离子体放电的 SiNx 膜构成；其相反一面带有铂电阻和接触焊盘，并通过弹簧加载针置于印刷电路板（PCB）上（图2）。

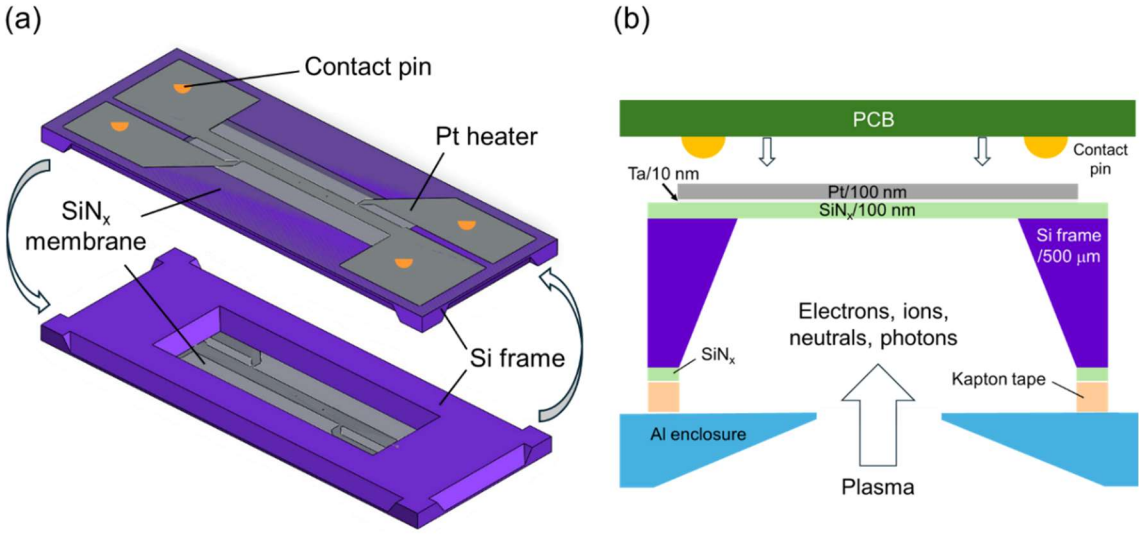

图 2. (a) 纳米量热计的三维示意图：带有悬空膜的硅芯片，其上蒸镀了铂电阻传感器和接触焊盘。(b) 纳米量热计的示意横截面图（非按比例绘制），展示了自支撑 Pt/Ta/SiN_x 薄膜结构的层状构造及其与印刷电路板 (PCB) 的连接。

铂电阻传感器的结构专为四探针测量而设计。实验前，先在独立的炉中对铂电阻进行温度校准。因此，该器件的平均电阻温度系数（TCR）为 0.025 Ω/K[36]。通过温度弛豫法测得，悬空薄膜堆叠的热容约为 2×10^{-6} J/K（见补充材料）[39]。这一实验值与根据材料数据推算的标称热容大致相符

。纳米量热计传感器芯片（5 mm × 13 mm）可单独安装，也可成对安装（用于差示纳米量热法），并置于电气接地的铝外壳内。传感器裸片与外壳之间由一层厚 0.1 mm 的 Kapton薄膜隔离，以减少热耗散，并允许对样品施加电偏压。器件的感测区域受外壳上的矩形开口限制（狭缝面积 = 0.7 mm × 4.6 mm）；该开口正对石英管中的等离子体羽流。

2. 测量装置

使用连接到印制电路板的计算机控制的数字源表，以四探针配置（图3）测量纳米量热计在等离子体中的电阻随时间的变化。注入电流设为 1 mA，室温下铂电阻两端测得的电势降约为 10 mV。随后可利用校准曲线将测得的电阻转换为传感器温度。此外，另使用一个独立的直流电源为浮置纳米量热计施加偏压，从而调节入射离子和电子的通量与能量。该装置用于分离带电粒子和中性粒子（以及辐射）对测得的总热通量的贡献。等离子体产生的电流由电流表测量。鉴于测量装置具有很高的灵敏度，从传感器外壳到真空馈通件的电气连接需要采用金属屏蔽，以降低等离子体引起的电噪声。

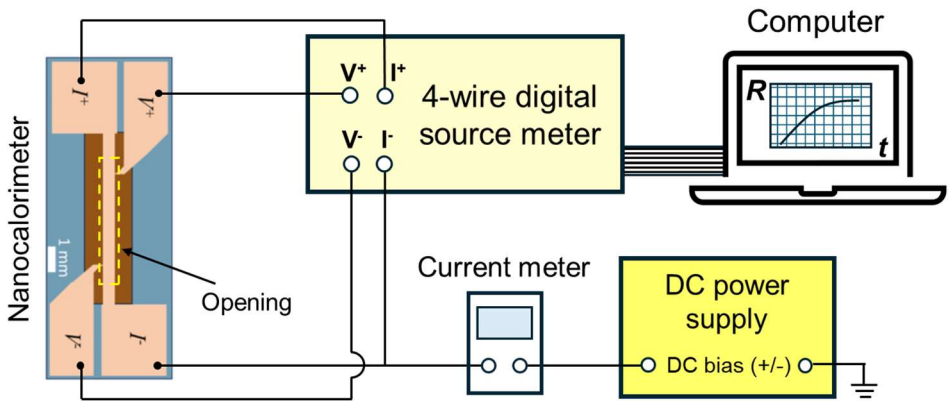

图3. 用于计算机控制的四探针电阻测量的装置，并可选择对电浮置传感器施加直流偏压。有源侧（与铂电阻相对的一侧）上尺寸为 0.7 mm ×4.6 mm 的等离子体暴露区域由矩形虚线框圈出。

III. 结果与讨论

A. 加热/冷却曲线分析

1. 纳米量热计对等离子体热通量的响应

图4展示了暴露于氩等离子体时铂微带电阻及其对应温度的变化。氩和 O_2等离子体暴露时的温度响应见补充材料。这些测量使用电接地传感器进行。零时刻的起点对应于快门开启状态，表明铂传感器对等离子体热通量的响应时间不到一秒。值得注意的是，无论快门开启还是关闭，测得的电阻信号噪声水平都保持不变。因此，观察到的振荡归因于电流源单元产生的噪声，该噪声会转化为传感器的自热噪声。

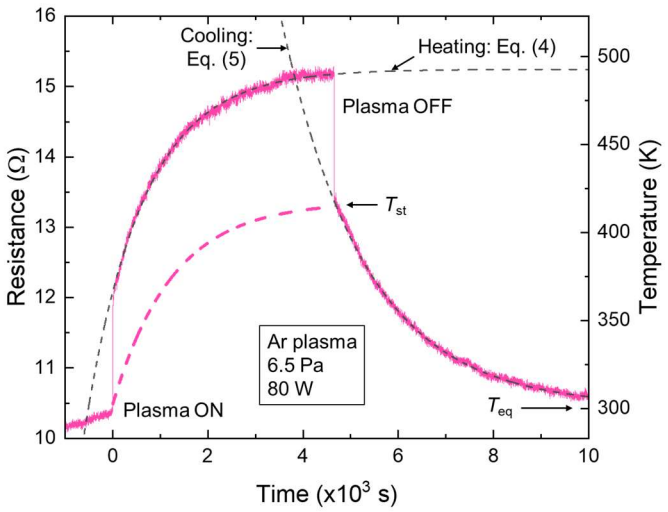

图 4. 纳米量热计（电气接地）暴露于氩等离子体时，其电阻和温度随时间的变化。黑色虚线为式（4）和式（5）所示指数加热/冷却定律的拟合曲线。拟合参数将在正文中讨论。粉色虚线表示等离子体暴露期间传感器外壳温度的缓慢升高。

快速瞬态之后是一个慢得多的稳定过程，最终温度达到约 450 K 至 500 K；这一过程在等离子体运行约一小时后完成。后者的温度值与文献中报道的电感耦合等离子体放电典型气体温度相符[40,41]。一般而言，纳米量热计传感器的温度动态T_s可用经典热平衡方程[23,33]描述：

$$P_{\text{in}} = \dot{H}_s + P_{\text{out}} \tag{2}$$

其中，P_{in} 和P_{out} 分别表示传感器的输入和输出热通量（功率）。H_s 是温度对时间的导数与传感器热容的乘积，C_s：

$$\dot{H}_{\mathrm{s}} = C_{\mathrm{s}} \cdot \dot{T}_{\mathrm{s}} \tag{3}$$

在我们的设计中，快门一打开，温度便从室温开始迅速上升。随后温度继续缓慢升高。达到近饱和状态后，关闭等离子体以中断热通量，此时会出现快速的温度瞬态变化，其幅度与初始升温阶段相近。这种快速升温／降温的起始过程，归因于等离子体热通量使膜基铂微带迅速升温／降温。注意，在饱和状态下，$P_{\mathrm{in}} = P_{\mathrm{out}}$；当根据式（2）关闭等离子体时，$P_{\mathrm{out}} = H_{\mathrm{s}}$。因此，只需知道$C_{\mathrm{s}}$，并计算等离子体关闭瞬间的温度导数，即可估算输入功率。这里假设热量仅通过热导耗散，在所用温度和压力范围内，辐射以及经气相产生的热损失均可忽略[33]。因此，估算得到的氩和 O_2等离子体输入传感器的功率分别约为 2.05 mW 和 1.30 mW；相应地，按开口（狭缝）面积校正后的热通量分别为 640 W/m^2 和 400 W/m^2, 。请注意，用于估算T_{s} 的时间间隔为 50 ms，与等离子体物种的分子扩散输运时间尺度相当；这一结果也与先前使用类似反应器装置测得的活性氢自由基响应时间吻合良好[29]。估算得到的等离子体热通量比 1 mA 探测电流耗散的 10 μW 高两个数量级，因此可以认为在讨论中传感器自热可忽略不计。

.

2. 基底长期温度漂移

随着等离子体暴露持续，在不到一秒的传感器响应之后，温度曲线趋于缓慢饱和，这是由于输入和输出热通量之间建立了热平衡，从而导致$P_{\mathrm{in}} = P_{\mathrm{out}}$。热通量停止后，纳米量热计会经历不到一秒的快速冷却瞬态，随后进入较慢的冷却阶段。这种缓慢的升温和冷却过程是整个传感器组件（包括铝外壳）的热响应所致。在逐渐升温阶段，假设热量主要通过热传导耗散，传感器温度遵循指数规律[33]：

$$T_{\mathrm{s}}(t) = \left(T_{\mathrm{eq}} + \frac{P_{\mathrm{in}}}{a}\right) - \left(\frac{P_{\mathrm{in}}}{a}\right)\exp\left(-\frac{a}{C_{\mathrm{s}}^{*}}t\right) \tag{4}$$

在此，传感器温度取决于环境（平衡）温度 T_{eq}、入射到传感器上的等离子体功率 P_{in}、传热系数 a 以及有效热容 C_{s}^{*}。在冷却（等离子体关闭）状态下，相应地有：

$$T_{\mathrm{s}}(t) = T_{\mathrm{eq}} + \left(T_{\mathrm{st}} - T_{\mathrm{eq}}\right)\exp\left(-\frac{a}{C_{\mathrm{s}}^{*}}t\right) \tag{5}$$

其中包括冷却过程开始时的温度 T_{st}。请注意，不同于“瞬时”的 C_{s}，C_{s}^{*} 式（4）和式（5）中的热容量是传感器有效的“长期”热容量，其中包含质量大得多的传感器框架的贡献。

拟合得到的C_{s}^{*} 值为 0.020 J/K，比C_{s} (2×10^{-6}J/K)大四个数量级；考虑到晶体硅的比热和密度，这与硅芯片的近似热容量相近。此外，加热阶段和冷却阶段对应的a 值分别为 1.6×10^{-5} W/K 和 1.1×10^{-5} W/K。它们

代表传入气相和硅框架的综合能量损失。加热阶段较高的传热系数与气体放电中预期较高的热导率（维德曼-弗兰茨定律）相符[1]。

B. 不同等离子体物种对加热/冷却曲线的影响

1. 离子能量分布的测量

为了研究纳米量热计的主要加热机制，最好区分式（1）中的不同等离子体贡献。为了单独考察离子通量对纳米量热计表面产生的加热作用，通过对传感器施加直流偏置来开展等离子体实验，从而调节入射到传感器上的离子的动能。

图5展示了氩和 O_2等离子体对应的实验离子能量分布（IED）曲线，以及测得的相应总离子通量。正如预期，IED 峰具有有限宽度，这是由于离子在预鞘层内发生散射；低强度的低能尾部则是由等离子体鞘层中的电荷交换散射造成的。IED 中能量峰的上移是由于施加了负直流偏压所致。测得的离子能量峰 E_i 与等离子体电势 V_p 和所施加的直流偏压 V_bias 之差成正比：$E_\mathrm{i} = e\left(V_\mathrm{p} - V_\mathrm{bias}\right)$

(6)

其中，e 为元电荷（1.602×10^{-19} C）。在此，假定等离子体中的离子物种均为单电离。使用朗缪尔探针测得的等离子体电势，氩约为30 V，氧约为40 V。

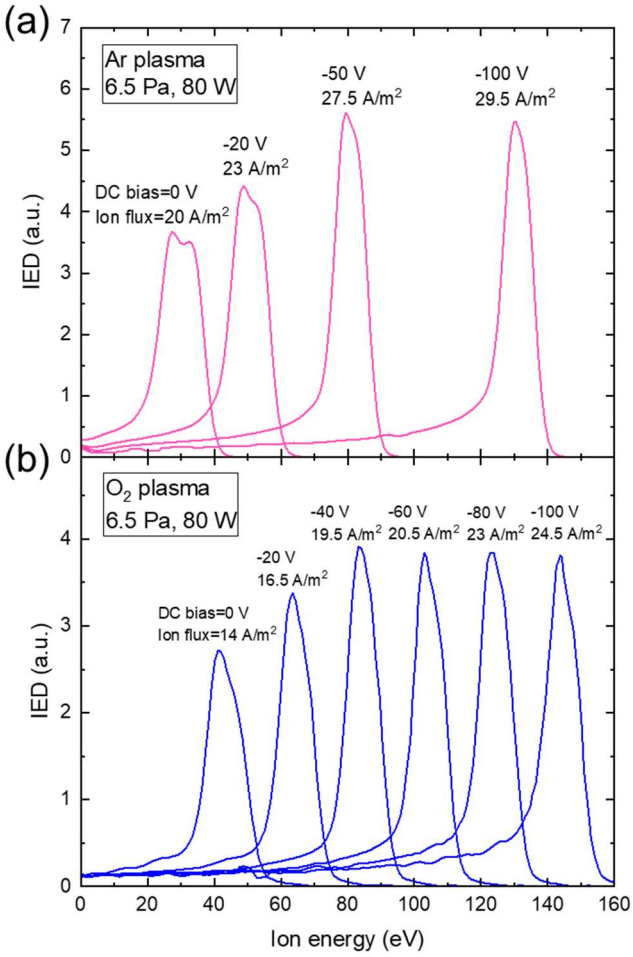

图 5. 阻滞场能量分析仪（RFEA）测得的（a）氩和（b）O_2 等离子体的离子能量分布（IED），测量时直流偏压（传感器电压）从 0 V 扫描至 -100 V。图中标出了测得的离子通量，即各曲线下方的积分面积。

2. 等离子体离子的贡献

图6a显示了在负直流偏压以10 V为增量逐步增加至−100 V的条件下获得的传感器温度曲线。由此产生的阶梯状加热曲线反映了由偏压诱导的离子通量和能量增加所导致的传感器温度变化。在给定的直流偏压下，测得的电阻或温度阶跃为

在氩等离子体中比在 O_2 等离子体中更为显著，这可能是因为前者的离子电流更高。氩放电中的离子电流较高，可归因于其等离子体密度值较高（表 I）。

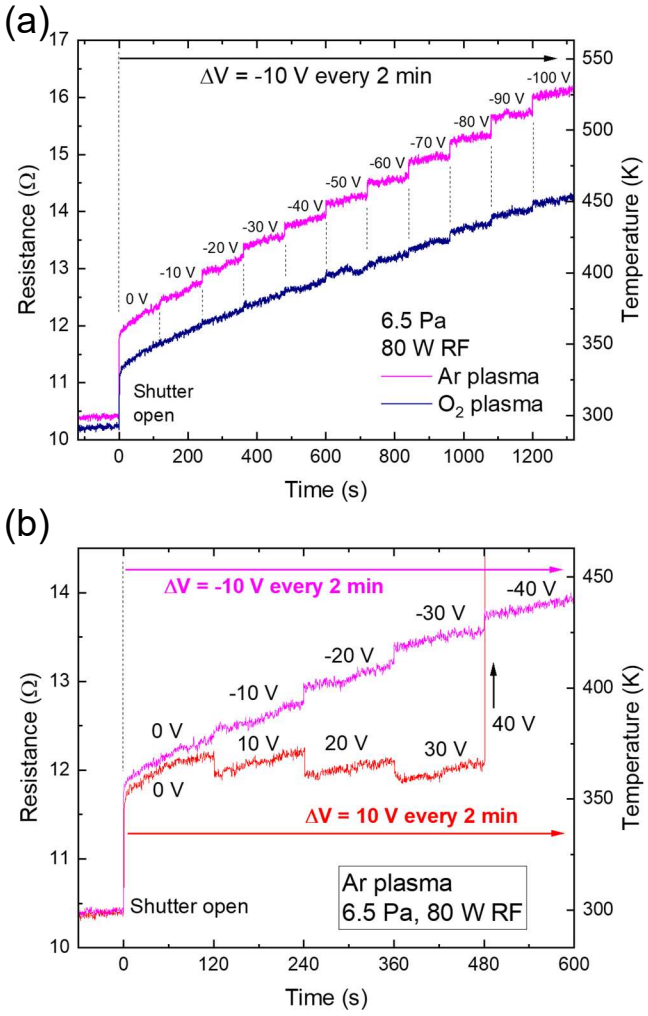

图 6。（a）随着负直流偏压电压增大、正离子加速，氩和 O_2 等离子体中的阶梯状传感器温度变化。（b）氩放电条件下正、负直流偏压所获得的加热曲线对比。所有情况下，偏压值均每隔 120 s 增加一次。

由离子动能降低所导致的热通量变化也已被记录。图6b比较了在纳米量热计传感器上施加正或

负直流偏压时氩等离子体离子对应的加热曲线。它们的演变呈现出镜像般的行为：随着负直流偏压增加，温度出现向上的阶跃变化；而在正直流偏压增加的情况下，则观察到相反的向下阶跃变化。这种“类吸热”行为与正偏压对入射离子的动能和通量所产生的阻滞效应一致，具体讨论见下文。需要注意的是，在施加高于40 V的偏压后，由于电子电流在大约等于等离子体电势处急剧增加，导致传感器过热，实验不得不停止；此时记录到的温度已立即超过500 K。

3. 等离子体电子、光子和中性粒子的贡献

直流偏压变化时温度出现显著变化，这表明离子和电子动能对纳米量热计的热行为具有重要影响。正如以下段落中针对氩放电的讨论所示，这一效应还可用于将离子引起的传感器加热与其他等离子体物种造成的加热区分开来。

通过确定正直流偏压电压范围来区分离子诱导加热。在此范围内，高能等离子体离子造成的热影响最小，因此电子、光子和中性粒子成为主要的加热粒子。阻滞直流电势应足够高，以阻止正离子到达传感器，同时又应低于等离子体电势，以避免吸引大量电子。这个平衡范围介于 0 V 和 40 V 之间，可通过观察温度随直流偏压增大时的变化并找出温度最低点来确定（例如图7中 2300 s 至 2600 s 的范围）。由等离子体光子、高能中性粒子和电子产生的总热通量因此可以根据温度下降计算得出，

等离子体关闭时的温度下降 T_S。

.

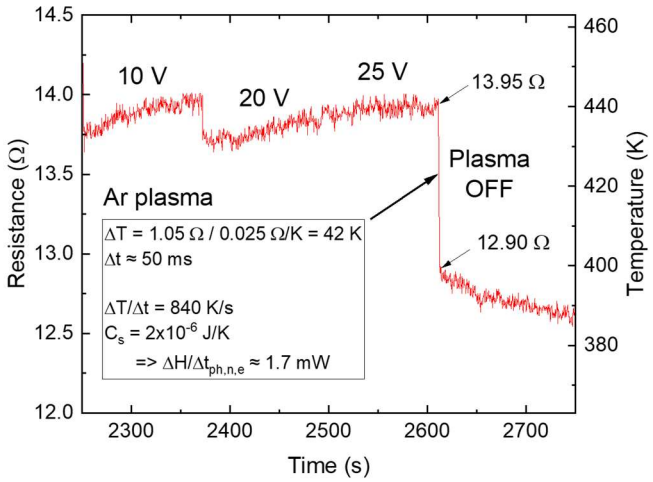

图 7. 在 6.5 帕、射频功率为 80 W 的氩气电感耦合等离子体放电中，电子、光子和中性粒子（不包括离子）传递给传感器的加热功率测定结果，$H_{\mathrm{ph,n,e}}$。图中标出了施加的直流偏压。

应用公式（3）得出，氩等离子体的最小加热功率为 1.7 mW，对应热通量为 520 W/m^2。采用当前检测方案时，纳米量热计的灵敏度约为该通量的 10%。与此一致，该参数低于先前在 0 V（接地）条件下推导出的 2.05 mW。下一节将比较光子、中性粒子和电子产生的有效加热输入与等离子体离子单独产生的热通量。

C. 离子诱导加热的详细信息

1. 离子电流测量

本文将更详细地分析两个相关的被测量，并讨论二者之间的相关性。具体而言，我们比较离子诱导的传感器加热功率与在纳米量热计中耗散的直流偏压控制的离子动能通量（$j_i \cdot E_i$）。为此，我们采用了 Bornholdt 和 Kersten[33] 提出的类似方法，通过测量纳米量热计铂传感器上带电粒子的直流偏压相关总电流，如图3所示。尽管铂传感器上方的 SiN_x 层原则上电导率较低，但其导电性似乎足以中和入射的微安级离子或电子电流。这可能是由于 SiN_x 层较薄且具有非化学计量性，同时膜中存在等离子体诱导的光电导所致。不过，我们不能排除在 SiN_x 膜表面形成小幅（量级为数伏）的稳态电势。

图8显示了在 −100 V 至 100 V 之间扫描直流偏压时，在铂条上记录的电流-电压曲线。氩曲线在定性上类似于典型平面朗缪尔探针的电流-电压特性[33]。与上述朗缪尔探针测量结果一致，在约 30 V 处观察到等离子体电势偏移（见图8插图），尽管由于探针尺寸和几何形状不同（圆柱形探针与平面探针），等离子体参数存在细微差异也是可以接受的。对于 O_2 等离子体，则呈现出不同的情况：正直流电压下的电流甚至小于负电压区间记录到的正离子电流。

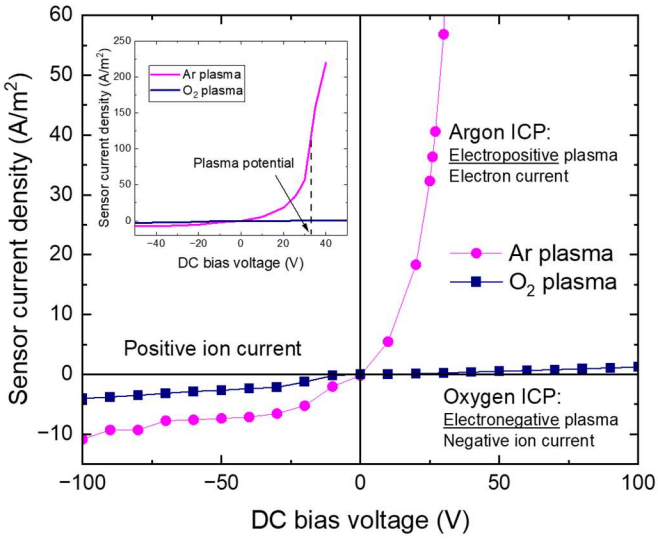

图8. 纳米量热计电阻传感器暴露于氩和 O_2 等离子体（6.5 帕，80 W）时测得的电流-电压特性。文中提及了每种气体对应的主导电流及等离子体电负性所起的作用。插图：重新缩放纵轴后的电流-电压曲线，显示氩放电的近似等离子体电势。

- 负直流偏压支路：在相同条件下，测得氩等离子体的离子电流高于 O_2 等离子体，这可能是因为氩放电中的等离子体密度更高。氩等离子体和 O_2 等离子体的最大离子电流密度分别为 11 A/m^2 和 4 A/m^2 。这些数值似乎比阻滞场能量分析仪测得的离子电流低 5 倍（见图5），这可能是由于纳米量热计装置的电流收集几何结构未经优化，以及 SiN_x 层的电导有限，后者可能导致不可控的表面充电。

- 正直流偏压支路：氩等离子体测量结果表明，在正偏压下，电子受到优先吸引，导致电流在接近等离子体电势及更高电压时急剧增加（图6b）。直流电势高于 30 V 时记录到的高电子电流导致传感器过热并最终失效。在

另一方面，负电性氧$_2$ 等离子体的电流则逐渐增加，在 100 V 直流正偏压下仅达到 1.2 安培每平方米。因此，与氩的情况不同，氧等离子体在正电压下测得的传感器加热相对较低（此处未显示）。这种电流降低归因于氧$^-$ 离子的密度远高于电子，这是负电性等离子体的共同特征。

2. 离子动能耗散导致的热通量

能够测量负直流偏压值逐步变化时的温度增量（图6），因此可以分析离子动能对传感器总热通量的贡献。

每次−10伏直流偏压增量步[公式（3）] 所产生的热通量，源于耗散到传感器上的离子动能。离子动能耗散通量（IKEDF）定义如下：

$$P = j_{\mathrm{i}} \cdot E_{\mathrm{i}} \tag{7}$$

其中，j_{i} 为离子电流密度，E_{i} 为离子动能。为简便起见，离子动能近似取为IED中的离子峰值能量（图5）。

为简洁起见，此处仅考虑氩等离子体，因为其信号比O_2 等离子体更强。请注意，此处定义的离子动能通量，不应与流经传感器铂条或膜的电子电流所产生的焦耳热混淆；后者低了几个数量级。

图9a显示了负直流偏压从0 V变化至-100 V（升温步骤）以及从-100 V返回至0 V（冷却

步骤）期间的传感器温度变化。单独测得的0 V偏压下的加热曲线基线（另见图4）以粉色显示，代表支架在没有外部直流偏压导致离子加速时的加热曲线。从记录的温度曲线中减去零偏压下的热漂移，即可得到由离子动能流入造成的温度分布（图9b）。

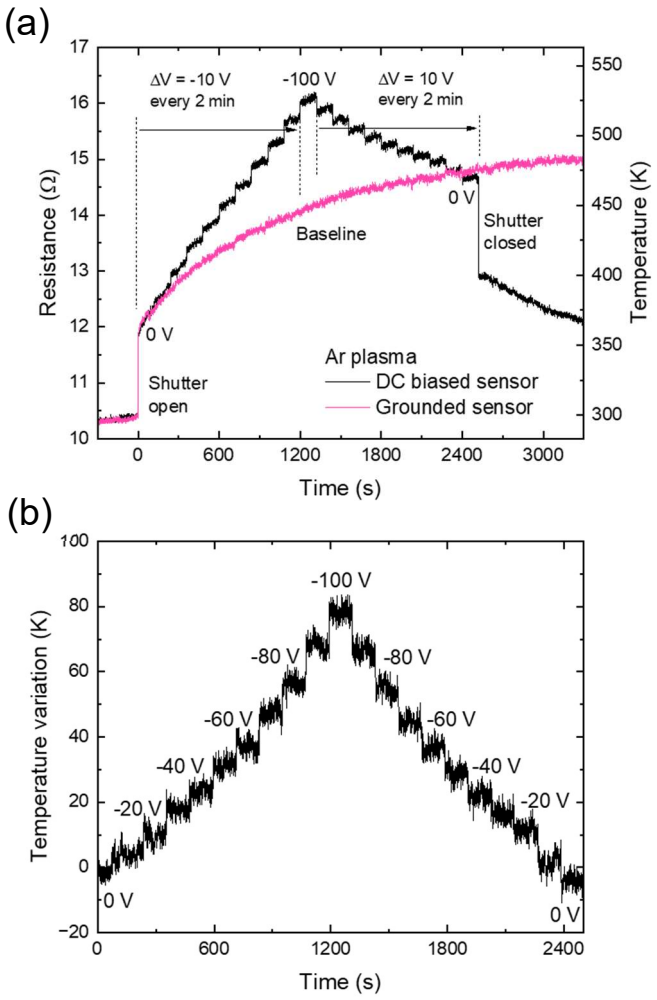

图 9。（a）对称直流偏压下的阶梯状温度演变，以及由 0 V 加热曲线定义的基线（氩等离子体，6.5 帕，80 W）。（b）离子动能贡献所产生的热分布，已扣除传感器支架的温度漂移。

此处，我们将总热通量定义为离子热通量（IHF）与中性粒子热通量（NHF）之和，二者分别代表离子和中性粒子贡献的热通量。根据公式（3），利用图9b所示的温度变化计算 IHF；在本例中，NHF 等于 520 W/m^2 （见 III.B.3节）。图10展示了 IHF 随施加于纳米量热计的直流偏压变化的情况。此外，为便于比较，还绘出了根据公式（7）计算的 IKEDF 随直流偏压的变化。IHF 和 IKEDF 均随电压从 0 V 降至 -100 V 而单调增加，在所考察的范围内二者吻合良好。

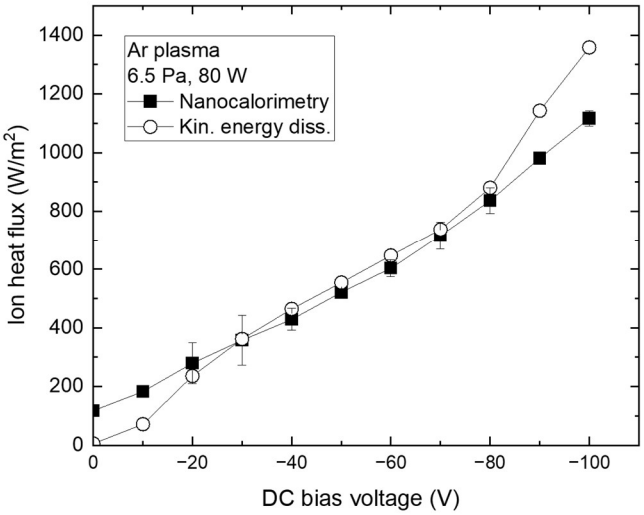

图10. 根据图9中的氩等离子体数据，通过纳米量热法测得的不同直流偏压下的离子热通量（IHF，实心方块），以及离子动能耗散通量（IKEDF，空心圆）。纳米量热法数据对应于每个直流偏压电压下加热离子热通量和冷却离子热通量的平均值。纳米量热法数据的误差棒定义为加热与冷却离子热通量之间的差值。

总热通量范围为 600 W/m^2 至 1700 W/m^2。所考察的范围与其他采用量热探针的相关等离子体实验[23]较为吻合。离子贡献的热通量仅占总热通量的 15 %（0 V 时）。该比例稳步上升，在 -100 V 时达到 70 %，由此证明，在中等直流偏压下，传感器加热主要由离子轰击造成。

通过纳米量热法测得的离子热通量与离子动能耗散相符，这支持了高能离子碰撞导致等离子体对传感器加热的假设，正如其他地方所指出的[7,23]。

D. 等离子体中的 SiN_x 膜寿命考量

1. 溅射速率

这里，我们根据不同运行条件下预期的溅射速率讨论纳米量热计寿命，并报告传感器暴露于低能等离子体时的使用寿命。图 11 展示了在不同偏压下，暴露于氩和 O_2 等离子体（6.5 帕，80 W）的纳米量热计的 100 nm 膜的刻蚀速率理论估算值及预期寿命。由于可用实验数据更多，且亚化学计量比 SiN_x 膜中的氮浓度较低，估算中将硅视为靶材。溅射速率计算如下：

$$R = \frac{M \cdot Y \cdot j_i}{e \cdot \rho} \tag{8}$$

其中包括氩离子和氧离子对硅（靶）的实验溅射产额，Y[42]；硅质量密度，ρ (2900 kg/m^3)；硅原子质量，M (28.1 u)，以及离子电流密度

在传感器处测得，j_i。给定离子能量下，膜的标称寿命定义为刻蚀 100 nm 硅靶所需的时间。此处忽略离子穿透深度，因为根据使用氩离子和氧离子进行硅轰击的 TRIM（物质中的离子输运）模拟结果，该深度仅为几纳米[43]。此框架仅适用于非反应性溅射，不包括靶表面的化学改性。实际的反应性溅射情形复杂得多，需要专门研究。

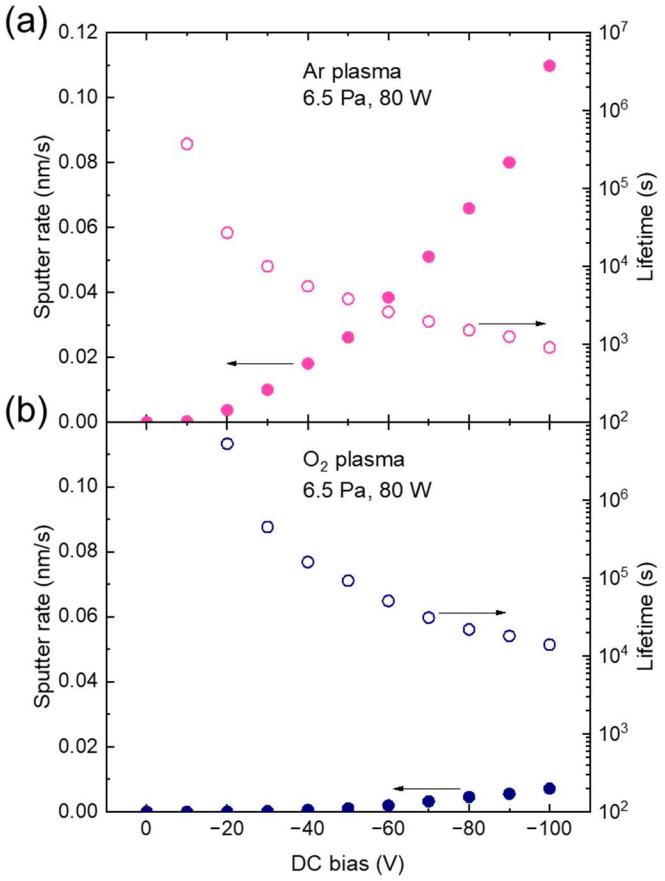

图 11. 计算得到的溅射速率 [式（8）] 以及暴露于 (a) 氩和 (b) O_2 等离子体中的 100 nm SiN_x膜的预期寿命。采用了非反应性溅射理论[42]。

在直流偏压控制离子动能的条件下，氩等离子体的溅射速率最高可达 0.11 nm/s，O_2 等离子体的溅射速率最高可达 0.007 nm/s。氩放电中的溅射产额和离子电流显著更高，因此氩的溅射速率比氧溅射速率高一个数量级。因此，氧等离子体暴露时的预期膜寿命要长得多；当传感器上的直流偏压为 -100 V 时，膜寿命接近四小时。

2. 膜耐久性

为验证这些预测，我们使用定制的平行板电池，在电容耦合等离子体（CCP）配置下对纳米量热计传感器进行了寿命测试。与准远程等离子体源配置相比，这种配置可连续运行数小时，更能代表实际加工条件。带有支架外壳的接地传感器正对着一块直径为 50 mm、用作有源电极的极板。电极间距为 13 mm。可将 20 W 射频功率持续馈入 13 帕的氩放电中数小时。生成的等离子体电势约为 30 V，等离子体密度相对较低（5×10^{15} m^{-3}），该数据由朗缪尔探针测得。

图12描绘了暴露于离子动能约为30 eV的氩等离子体时的温度曲线。通过等离子体关闭后快速瞬态的导数（见第III.A节）估算得到热通量为80 W/m^2 。在这些等离子体条件下，等离子体点燃两小时后，传感器温度读数稳定在约350 K，并在运行八个多小时的过程中保持稳定。等离子体熄灭时，观察到先出现快速瞬态（见图12中的插图），随后缓慢冷却。基于此次及其他数小时暴露实验，我们可以得出结论：当

在氩射频等离子体溅射阈值[42,44], 以下或附近运行时，其不会显著影响纳米量热计的使用寿命和性能。

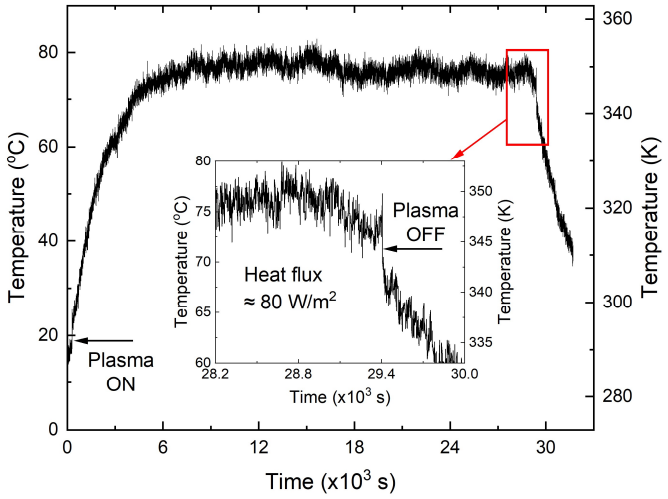

图12. 纳米量热计8小时寿命测试中的温度变化。在电容耦合等离子体腔中，以20 W维持氩气13帕的射频放电。插图：等离子体关闭后，根据温度衰减估算热通量。

通过重复先前的电感耦合等离子体放电加热实验，并将直流偏压从 0 V 开始逐步以 10 V 为步进调节至 -100 V（图6a），上述寿命测试已扩展至高偏压条件。达到最终值 -100 V 后，保持放电运行，直至传感器因离子刻蚀而失效。传感器的损毁通过开路的出现来检测。此外，通过扫描电子显微镜（SEM）进行目视检查，可以明显看到器件发生了物理断裂（图13）。请注意，器件膜塌陷并形成了特征性的卷曲状结构（图13b）。后者表明器件中存在预先形成的应变，这在层状结构和双金属结构中很常见[45]。

对膜失效机制进行详细研究超出了本文的范围，有待专项研究。

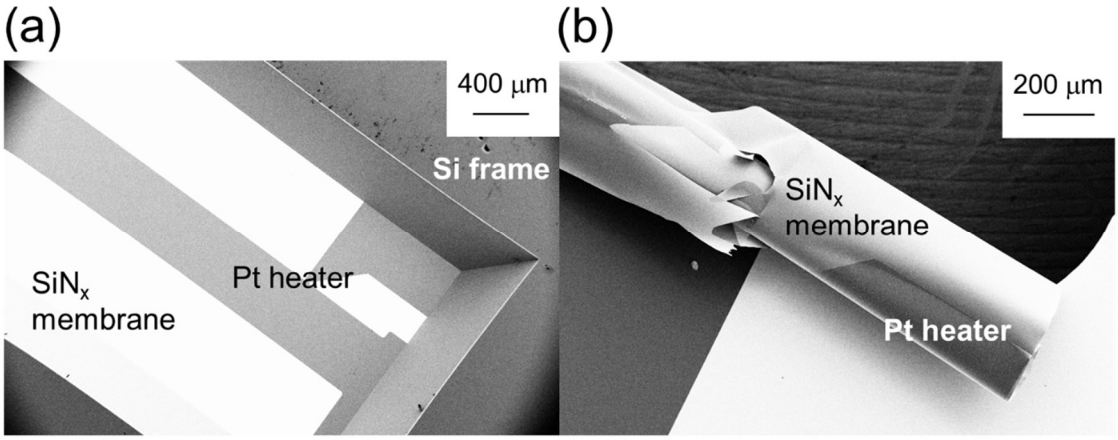

图 13. 纳米量热计在 -100 V 偏压下接受氩等离子体处理前 (a) 和失效后 (b) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。破裂的膜在硅框架边缘处呈卷曲状。

氩和 O_2 等离子体高能（130 eV）暴露导致的平均寿命分别约为 15 min 和 90 min。这些实验值与根据溅射理论预测的寿命（图 11）[42]在数量级上相符。

IV. 结论

基于悬空薄膜铂电阻的纳米量热计传感器，其性能已在由射频感应耦合等离子体源产生的氩（惰性）和氧（反应性）模拟等离子体中进行了测试。感应耦合使等离子体密度和等离子体物种能量能够独立调控，并可研究这些参数对传感器响应的影响。等离子体暴露时可识别出两个特征时间域：(1) 与铂传感器和膜热容相关的快速响应；(2) 较慢的

响应由硅框架热容决定，铝外壳也有一定影响。由于与支撑硅框架芯片实现了有效热隔离，传感器对等离子体热通量的（快速）响应时间约为 50 ms。根据未经优化的 5 K 温度检测限，传感器灵敏度约为 10 瓦特/平方米，与其他已报道的等离子体热探针相近[32,33]。稳态运行时，向气体和硅框架的热传导被确定为主要散热途径。通过改变传感器上的直流偏压，已将不同等离子体物种对传感器加热的贡献分离并量化。此外，施加直流偏压旨在增强该传感器在典型等离子体加工中监测高能离子刻蚀工艺的应用潜力。

我们表明，负偏压加速的正等离子体离子在直流偏压低于 −50 V 时会成为主要的加热源，这对应于 80 eV 的离子动能。在电正性等离子体中施加正偏压时，会收集到极高的电子通量，这可能损害传感器功能。相反，在电负性的 O_2 放电中，由于其强电负性，这种效应会大幅减弱；当传感器处于正偏压时，离子电流占主导，而非电子电流。总体而言，离子的动能和通量会因离子溅射以及膜内热驱动应力的累积而限制传感器寿命。要预测传感器在更复杂的反应性等离子体环境中的稳定性，必须考虑表面反应截面；此类环境包括氟系和含氯刻蚀气体及其混合气体，这些气体通常用于微加工设施，因此有必要开展单独研究。

本研究已确认，$j_i \cdot E_i$ 是高能等离子体离子导致传感器加热的关键通道。等离子体离子能量与其热特征之间的这种直接关联，可用于依赖热输入的替代型等离子体分析仪。此外，考虑到传感器稳定性，本研究提出，超薄 SiN_x 膜可望用作新兴环境等离子体 XPS 应用[46-48]中的差压窗口。

总之，纳米量热法是适用于非热等离子体环境的一种前景广阔且灵敏的计量技术，而这类环境在半导体制造中十分常见。该技术为在基片位置进行灵敏、快速的热测量提供了解决方案，并能很好地补充朗缪尔探针和阻滞场能量分析仪等传统等离子体诊断方法。此外，所研究的传感器设计足够稳健，可在反应性和非反应性等离子体放电中连续运行。进一步而言，通过专门设计并加以改进的阵列，这项技术可集成到微加工芯片中，以紧凑的一体化等离子体诊断技术采集并处理电、光和热信号。器件进一步微型化后，将能够以精确的空间分辨率表征等离子体放电；由于所用传感器尺寸微小，还可实现极快速测量。

补充材料

另附 PDF 文件，内容包括：(i) 纳米量热计暴露于氩和 O_2 等离子体时的温度响应，以及 (ii) 测量传感器热容的方法。

致谢

本研究由美国商务部美国国家标准与技术研究院旗下的美国CHIPS计划CHIPS计量计划资助。美国CHIPS计划通过“用于半导体及半导体工艺计量的纳米量热法”项目为本研究提供了资金支持。本文提及任何商业产品仅供参考，并不代表美国国家标准与技术研究院的推荐或认可。作者感谢 Evgheni Strelcov 博士、William A. Osborn 博士和 Jason Campbell 博士（均任职于美国国家标准与技术研究院）仔细审阅稿件并提出宝贵建议。作者也非常感谢 Dimitri Kolmakov 先生在等离子体源腔适配器 CAD 设计方面提供的帮助。

作者声明

利益冲突

作者没有需要披露的利益冲突。

作者贡献

Carles Corbella： 概念构思（同等贡献）；方法学（同等贡献）；数据整理（主要贡献）；形式分析（主要贡献）；调查研究（主要贡献）；撰写初稿（主要贡献）。**Feng Yi：** 经费获取（主要贡献）；项目管理（同等贡献）；资源提供（同等贡献）；审阅与编辑（辅助贡献）。**Andrei Kolmakov：** 概念构思（同等贡献）；方法学（同等贡献）；项目管理（主要贡献）；资源提供（同等贡献）；软件（辅助贡献）；监督指导（主要贡献）；审阅与编辑（同等贡献）。

数据可用性

支持本研究结果的数据可在合理请求后向通讯作者索取。

参考文献

[1] M. A. Lieberman 和 A. J. Lichtenberg, 《等离子体放电与材料加工原理》（John Wiley & Sons，霍博肯，2005）。[2] G. S. Oehrlein、R. J. Phaneuf 和 D. B. Graves, 《真空科学与技术B辑》**29**，010801（2011）。[3] I. Adamovich、S. Agarwal、E. Ahedo、L. L. Alves、S. Baalrud、N. Babaeva、A. Bogaerts、A. Bourdon、P. J. Bruggeman、C. Canal、E. H. Choi、S. Coulombe、Z. Donkó、D. B. Graves、S. Hamaguchi、D. Hegemann、M. Hori、H.-H. Kim、G. M. W. Kroesen、M. J. Kushner、A. Laricchiuta、X. Li、T. E. Magin、S. Mededovic Thagard、V. Miller、A. B. Murphy、G. S. Oehrlein、N. Puac、R. M. Sankaran、S. Samukawa、M. Shiratani、M. Šimek、N. Tarasenko、K. Terashima、E. Thomas Jr、J. Trieschmann、S. Tsikata、M. M. Turner、I. J. van der Walt、M. C. M. van de Sanden 和 T. von Woedtke, 《物理学杂志D：应用物理》**55,** 373001（2022）。[4] G. S. Oehrlein、S. M. Brandstadter、R. L. Bruce、J. P. Chang、J. C. DeMott、V. M. Donnelly、R. Dussart、A. Fischer、R. A. Gottscho、S. Hamaguchi、M. Honda、M. Hori、K. Ishikawa、S. G. Jaloviar、K. J. Kanarik、K. Karahashi、A. Ko、H. Kothari、N. Kuboi、M. J. Kushner、T. Lill、P. Luan、A. Mesbah、E. Miller、S. Nath、Y. Ohya、M. Omura、C. Park、J. Poulose、S. Rauf、M. Sekine、T. G. Smith、N. Stafford、T. Standaert、P. L. G. Ventzek, 《真空科学与技术B辑》**42**, 041501（2024）。[5] D. B. Graves、C. B. Labelle、M. J. Kushner、E. S. Aydil、V. M. Donnelly、J. P. Chang、P. Mayer、L. Overzet、S. Shannon、S. Rauf、D. N. Ruzic, 《真空科学与技术B辑》**42**，042202（2024）。[6] M. Mozetič、M. Kveder、M. Drobnič、A. Paulin 和 A. Zalar, 《真空》**45**，1095-1097（1994）。[7] M. Stahl、T. Trottenberg 和 H. Kersten, 《科学仪器评论》**81**，023504（2010）。[8] J. Benedikt、H. Kersten 和 A. Piel, 《等离子体源科学与技术》**30**，033001（2021）。[9] C. Adam、L. Hansen、T. A. Hahn、J. Niemann、D. Zuhayra、G. Mark、J. Löffler、J. Benedikt 和 H. Kersten, 《表面与涂层技术》**520**，133060（2026）。[10] F. F. Chen, 《等离子体物理学》**8,** 3029（2001）。[11] M. A. Sobolewski、Y. Wang 和 A. Goyette, 《应用物理学杂志》**91**，6303（2002）。[12] P. Chabert 和 N. Braithwaite, 《射频等离子体物理学》（剑桥大学出版社，剑桥，2011）。

13 M. A. Sobolewski, 《等离子体源科学与技术》33，085011（2024）。14 S. Peter、K. Graupner、D. Grambole 和 F. Richter, 《应用物理学杂志》102，053304（2007）。15 D. Gahan、B. Dolinaj 和 M. B. Hopkins, 《科学仪器评论》79，033502（2008）。16 S. Ries、M. Schroeder、M. Woestefeld、C. Corbella、I. Korolov、P. Awakowicz、J. Schulze, 《科学仪器评论》92，103503（2021）。17 J. Benedikt、A. Hecimovic、D. Ellerweg、A. von Keudell, 《物理学杂志D：应用物理》45，403001（2012）。18 U. Fantz, 《等离子体源科学与技术》15，S137（2006）。19 N. Britun, 《物理学杂志D：应用物理》（2025），即将出版，https://doi.org/10.1088/1361-6463/ae2e08 20 A. Anders, 《表面与涂层技术》520，132946（2026）。21 C. Hopf、M. Schlüter、T. Schwarz-Selinger、U. von Toussaint 和 W. Jacob, 《新物理学杂志》10，093022（2008）。22 A. von Keudell 和 C. Corbella, 《真空科学与技术杂志A辑》35，050801（2017）。23 H. Kersten、E. Stoffels、W. W. Stoffels、M. Otte、C. Csambal、H. Deutsch 和 R. Hippler, 《应用物理学杂志》87，3637（2000）。24 R. E. Cavicchi、G. E. Poirier、N. H. Tea、M. Afridi、D. Berning、A. Hefner、J. Suehle、M. Gaitan、S. Semancik 和 C. Montgomery, 《传感器与执行器 B：化学》97，22（2004）。25 M. Mozetic, 《表面与涂层技术》201，4837（2007）。26 J. F. M. Velthuis、A. Storm、M. van Kampen、R. van der Horst 和 H. B. Profijt, 《真空科学与技术杂志A辑》37，061302（2019）。27 D. Qerimi、I. Shchelkanov、G. Panici、A. Jain、J. Wagner 和 D. N. Ruzic, 《真空科学与技术杂志A辑》39，023003（2021）。28 S. C. Wang、R. M. van der Horst、M. van Kampen 和 T. W. Morgan, 《等离子体源科学与技术》31，085011（2022）。29 J. T. Diulus、C. Corbella、F. Yi、D. LaVan、B. Kalanyan、M. McLean、L. Ravi Narayan、W. A. Osborn、J. E. Maslar、A. Kolmakov, 《真空科学与技术B辑》43，020601（2025）。30 K. A. Reck、L. Hansen、M. Stummer、T. Kewitz、H. Testrich、A. Hinterer、R. Foest 和 H. Kersten, 《热喷涂技术杂志》32，152（2023）。31 S. Gauter、M. Fröhlich、W. Garkas、M. Polak 和 H. Kersten, 《等离子体源科学与技术》26，065013（2017）。32 F. Schlichting 和 H. Kersten, 《欧洲物理杂志：技术仪器》10，19（2023）。33 S. Bornholdt 和 H. Kersten, 《欧洲物理杂志 D》67，176（2013）。34 H. Kersten、H. Deutsch、H. Steffen、G.M.W. Kroesen 和 R. Hippler, 《真空》63，385（2001）。35 C. Schick 和 V. Mathot, 《快速扫描量热法》（施普林格，瑞士，2016 ）。

[36] F. Yi、M. D. Grapes 和 D. A. LaVan，《国家标准与技术研究院研究杂志》**124**，124021（2019）。[37] F. Yi 和 D. A. LaVan，《应用物理评论》**6**，031302（2019）。[38] D. P. R. Thanu、E. S. Srinadhu、M. Zhao、N. V. Dole 和 M. Keswani，“第8章——等离子体清洗的基础与应用”，载于 表面污染与清洁技术进展：清洁技术的应用，R. Kohli 和 K. L. Mittal 编（爱思唯尔，Radarweg，2019）。[39] R. Bachmann、F. J. DiSalvo, Jr.、T. H. Geballe、R. L. Greene、R. E. Howard、C. N. King、H. C. Kirsch、K. N. Lee、R. E. Schwall、H.-U. Thomas 和 R. B. Zubeck，《科学仪器评论》**43**，205（1972）。[40] V. A. Godyak、R. B. Piejak 和 B. M. Alexandrovich，《等离子体源科学与技术》**11**，525（2002）。[41] P.-C. Du、F.-J. Zhou、K. Zhao、Y.-X. Liu、F. Gao 和 Y.-N. Wang，《应用物理学杂志》**132**，043302（2022）。[42] Y. Yamamura 和 H. Tawara，《原子数据与核数据表》**62**，149（1996）。[43] http://www.srim.org/（最后访问日期：12/4/2025）[44] N. A. Kubota、D. J. Economou 和 S. J. Plimpton，《应用物理学杂志》**83**，4055（1998）。[45] P. Froeter、X. Yu、W. Huang、F. Du、M. Li、I. Chun、S. H. Kim、K. J. Hsia、J. A. Rogers 和 X. Li，《纳米技术》**24**，475301（2013）。[46] A. E. Kaloyeros、Y. Pan、J. Goff 和 B. Arkles，《ECS固态科学与技术杂志》**9**，063006（2020）。[47] J. T. Diulus、A. R. Head、J. A. Boscoboinik 和 A. Kolmakov，《真空科学与技术杂志A辑》**43**，040401（2025）。[48] Y. Gu、Z. Qiu、S. Lin、Y. Han、H. Zhang、Z. Liu 和 J. Cai，《科学仪器评论》**96**，065203（2025）。

补充材料：

理解微加工纳米量热计的性能及其对低温等离子体放电能量通量的响应

Carles Corbella[1,2], Feng Yi[1], 和 Andrei Kolmakov[3]

[1] 材料测量科学部，MML，美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，MD 20899，美国[2] 化学与生物化学系，马里兰大学，大学公园市，MD 20742，美国[3] 纳米器件表征部，PML，美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，MD 20899，美国

A. 氩和氧等离子体的温度变化

图 S1 显示了纳米量热计传感器暴露于在 6.5 Pa 和 80 W 下运行的 Ar 和 O_2 射频电感耦合等离子体放电时记录的加热曲线。传感器已电气接地。氩放电测得的较高热通量（640 W/m^2）与 O_2 放电（400 W/m^2）相比，与氩离子通量（20 A/m^2）和氧离子通量（14 A/m^2）之间的差异相关（见正文 III.A.1 和 III.B.1 节）。两种放电中的长期温度漂移行为相似，表明传感器的热损失和有效热容相当。

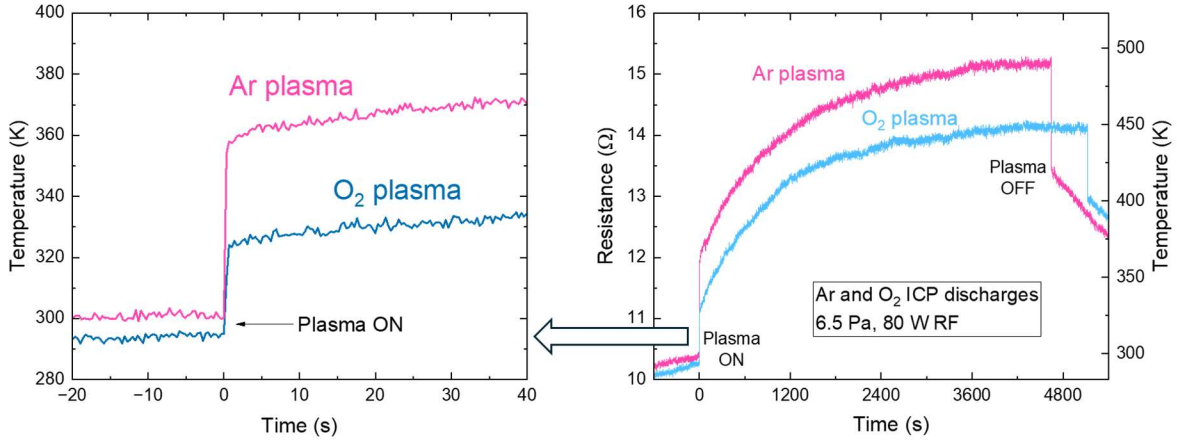

图 S1. 接收来自氩和 O_2 等离子体热通量的纳米量热计（电气接地）的电阻和温度随时间的变化。放大区域显示了等离子体暴露时传感器加热的两个特征时间尺度。

B. 传感器热容的实验测定

纳米量热计传感器的热容通过基于焦耳自加热的热弛豫法测量。我们记录了切换铂传感器电流时产生的温度瞬态变化，电流阶跃为 5 mA（加热）和 -5 mA（冷却）。施加每个电流阶跃时温度对时间的导数 $\dot{T}$，以及等于电流 × 与电压乘积之差的功率变化 ΔP，均经过测量，以获得传感器热容 $C_s = \Delta P/\dot{T}$。图 S2 展示了施加电流阶跃时的两条温度曲线示例。图 S3 描绘了热容随氩气压力（10^{-3} Pa 至 270 Pa）以及在 10^{-3} Pa 下电流从 5 mA 到 20 mA、以 5 mA 为阶跃的变化关系。在纳米量热实验中，采用约 $C_s \approx 2\times10^{-6}$ J/K 的数值来评估等离子体的能量通量。

.

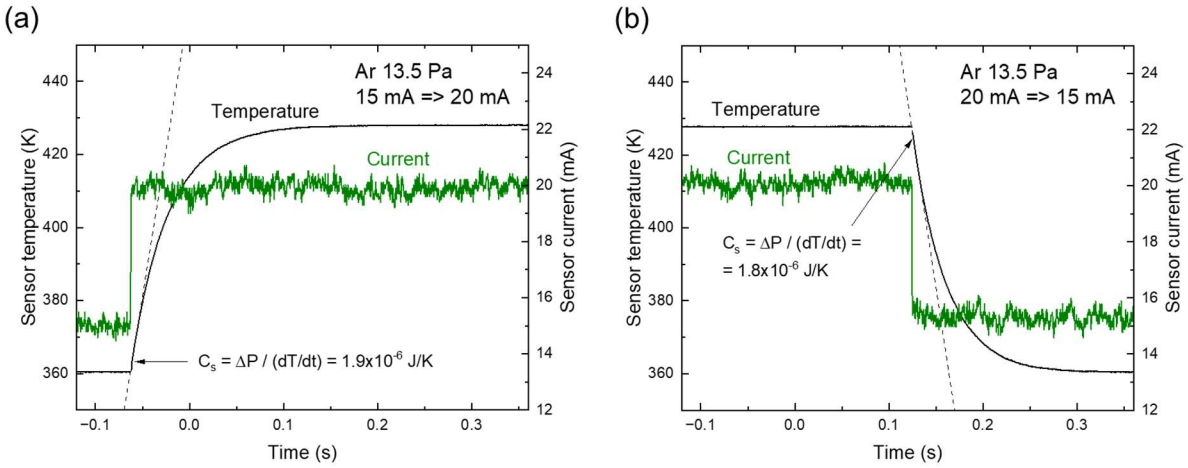

图 S2. 通过温度弛豫进行热容测量的示例。在 13.5 帕氩气中，记录了电流阶跃从 (a) 15 mA 升至 20 mA 和 (b) 从 20 mA 降至 15 mA 时的传感器温度和电流曲线。

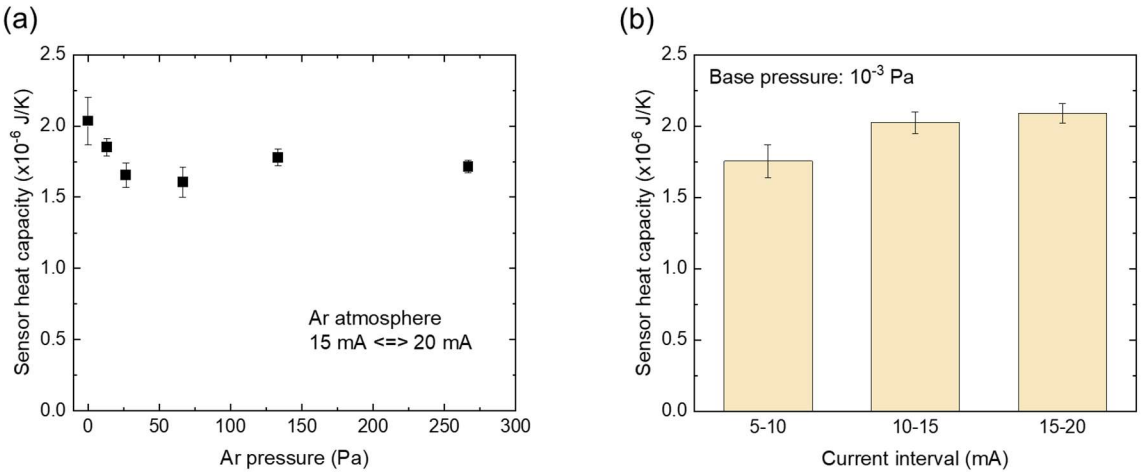

图 S3. 传感器热容的实验值随 (a) 氩气压力和 (b) 电流阶跃间隔的变化。误差棒表示加热和冷却阶跃热容测量值之间的差异。