

# 单晶硅球表面氧化层测量进展和研究

刘文德 陈 赤 罗志勇 樊其明 刘玉龙

中国计量科学研究院, 北京 100013

**摘要** 单晶硅球法是阿伏伽德罗常数量值精密测量以及质量重新定义的一种重要方案。单晶硅球表面的氧化层厚度关系到硅球质量和直径测量结果的修正,并在阿伏伽德罗常数的相对测量不确定度中占到很大比例。讨论了表面层测量中影响椭偏测量的几个基本问题,即单晶硅球不同晶向的光学常数以及表面曲率对椭偏光束的散射效应,评估了对氧化层厚度测量不确定度的影响;对于所采用的间接法的不确定度分量进行了分析。该研究为硅球表面层测量提供了实验和理论依据。

**关键词** 表面光学;硅球表面氧化层;光谱椭偏法;晶向;曲率;计量学

**中图分类号** TB92 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.030007

## Progress and Study of Measurement of Surface Oxide Layer on Single Crystal Silicon Sphere

Liu Wende Chen Chi Luo Zhiyong Fan Qiming Liu Yulong

National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

**Abstract** Single crystal silicon (Si) sphere method is an important scheme for precise measurement of Avogadro constant and redefinition of kilogram. The surface oxide layer thickness is related to the correction of the measured mass and diameter of the single crystal sphere, and contributes a large proportion of the relative uncertainty of the Avogadro constant. We discuss several basic problems in measuring the sphere surface by ellipsometer, i.e., the influence of the crystal-orientation-dependent optical constants and surface curvature induced ellipsometric light beam scattering. And the uncertainty components for the adopted indirect method are analyzed. The study provides both experimental and theoretical bases for the measurement research in surface layer on Si sphere.

**Key words** optics at surfaces; surface oxide layer on Si sphere; spectroscopic ellipsometry; crystal orientation; curvature; metrology

**OCIS codes** 240.0310; 240.2130; 240.6700; 120.3940

### 1 引言

单晶硅球法通过测量直径约为 94 mm、质量约为 1 kg 的硅球质量  $m$ 、体积  $V$ 、摩尔质量  $M$  和晶格常数  $a$ , 得到阿伏伽德罗常数  $N_A = 8MV/m\alpha^3$ 。体积是通过干涉法测量球体直径得到的,由于表面层的折射率不同于单晶硅,所以会引入相位修正<sup>[2-3]</sup>;此外,硅球质量  $m$  不包含表面层贡献,这也要求知道表面层的厚度。硅球表面层可以看成是一个多层薄膜体系,由里向外通常由界面层、氧化层、吸附杂质层(如水、碳氢化合物等)等构成。2011年,国际阿伏伽德罗协作项目(IAC)发表论文报道,表面层厚度测量的工作首次利用了同步辐射 X 射线反射法在球表面直接定标;表面层的贡献已达到 50% 以上<sup>[1]</sup>。鉴于硅球法的重要性以及获取更多独立实验支持的需要<sup>[4]</sup>,我国从 2005 年开始单晶硅球直径的测量<sup>[5]</sup>,并通过中国计量科学研究院和清华大学精密仪器系的合作研究,采用硅片间接定标椭偏测量结果,从而获得球表面氧化层厚度<sup>[6]</sup>。

本文讨论了硅球表面氧化层测量中的若干问题。首先讨论了当前的表面层测量方法,并给出实验进展;鉴于单晶硅晶体取向和球面曲率对椭偏测量的影响通常被忽略不计,而这方面尚缺乏正面解释,故从理

收稿日期: 2013-10-02; 收到修改稿日期: 2013-12-08; 网络出版日期: 2014-03-01

基金项目: 中国计量科学研究院基本业务费项目(AKY1213)

作者简介: 刘文德(1981—),男,博士,副研究员,主要从事光学和薄膜材料领域的计量方面的研究。

E-mail: wendeliu@nim.ac.cn

论层面讨论了二者对测量的影响;在此基础上,分析了本文实验结果的不确定度分量。

## 2 表面氧化层测量方法和实验结果

由于硅球表面氧化层并不均匀,因此需要知道整个球面上膜厚的分布情况。由于椭偏仪的重复性、灵敏度、快速等优点,它被用来扫描整个球面以便获得膜厚的平均值。椭偏仪膜厚分析受光学常数、表面污染等影响产生系统误差,因此所得结果还需要修正。一方面,由于球体的几何特性(直径约94 mm),使得像透射电镜(TEM)、X射线反射(XRR)、X射线荧光(XRF)、X射线能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)、俄歇能谱(AES)等表面分析方法无法直接用在球面,因此一个方案是利用硅片作为膜厚的传递标准,先定标椭偏仪的测量结果,进而定标球表面氧化层平均厚度<sup>[5-6]</sup>;另一方面,由于同步辐射源能提供高准直、高强度、能量可调谐的光束,德国计量院(PTB)已利用波长为2.3 nm附近的软X射线在球面上实现了氧化层厚度的直接定标<sup>[7]</sup>。受限于国内同步辐射反射率计和可用波段,我们仍采用间接法。

采用的是Polarizer-Sample-Analyzer型光谱椭偏仪(型号SE800, Sentech公司),图1为其在硅球扫描中的应用情况的示意图。该种类型椭偏仪工作时为固定Polarizer的角度 $P=45^\circ$ ,令Analyzer等间隔转动若干角度 $\gamma$ 。探测器接收到的光强形式为<sup>[8]</sup>

$$I(A) \propto 1 + \alpha \cos 2\gamma + \beta \sin 2\gamma, \quad (1)$$

式中Fourier系数 $\alpha$ 和 $\beta$ 也是入射角度的函数,它们与椭偏角( $\psi, \Delta$ )的关系为 $\alpha = -\cos 2\psi$ ,  $\beta = \sin 2\psi \cos \Delta$ 。硅球表面扫描过程中,通过图1所示样品架实现硅球绕两正交转轴的旋转<sup>[5]</sup>。为了便于检查结果的一致性,通常在扫描一遍后错开 $0.5^\circ$ 对球再扫描一次,这样形成的两个网格称为子网格A和B,最终的结果为平均值(表2)。图2是测试用硅球的表面氧化层厚度椭偏扫描原始数据,其表面氧化层厚度平均值为4.67 nm。为了修正椭偏仪测量结果,用两片二氧化硅薄膜作为标准样品,分别用椭偏仪(6.90 nm, 58.9 nm)和XRR法(6.60 nm, 58.2 nm)测量得到氧化层厚度(模型均为单晶硅表面二氧化硅层),图3是XRR实验数据和拟合曲线。以常用的 $d_{\text{XRR}} = A + Bd_{\text{SE}}$ 考察上述两组测量结果之间的线性<sup>[5,7]</sup>,可得 $A = -0.35954$ ,  $B = 0.99422$ 。由此关系得到修正后球表面氧化层厚度为4.28 nm。表1是通过传递标准获得的定标不确定度,主要考虑XRR法自身不确定度水平<sup>[5,7]</sup>以及样品均匀性,后者是通过椭偏仪扫描样品表面得到的。在下文中将引用该定标不确定度作为间接法的一个不确定度分量(表3)。

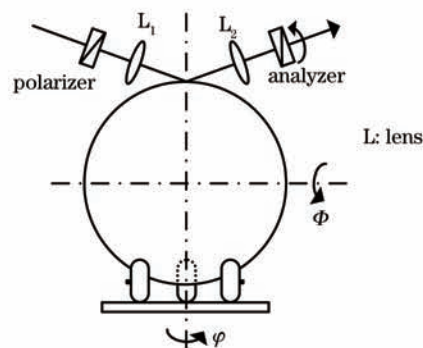


图1 硅球椭偏扫描示意图

Fig.1 Diagram for ellipsometric mapping of Si sphere

表1 硅片表面氧化层定标不确定度

Table 1 Calibration uncertainty of surface oxide layer for Si wafer

Uncertainty source	Standard uncertainty /nm
XRR thickness measurement <sup>[5,7]</sup>	0.1~0.2
Homogeneity of reference samples	0.10
Combined standard uncertainty	0.14~0.22

## 3 晶向和球面曲率对硅球椭偏测量的影响

首先来看晶体取向的影响。在处理椭偏仪数据拟合时,通常忽略单晶硅衬底晶向,默认采用硅(100)晶向

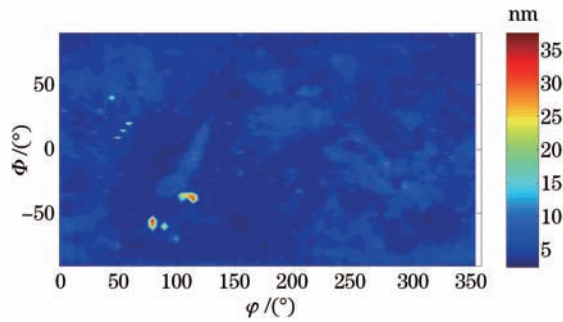


图2 测试用硅球表面椭偏扫描结果  
Fig.2 Ellipsometric mapping of testing Si sphere

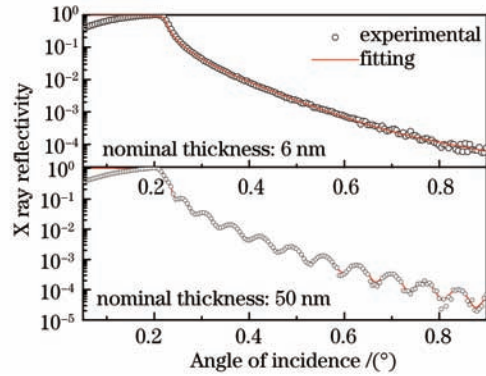


图3 用于定标氧化层膜厚的SiO<sub>2</sub>薄膜样品的X射线反射率谱及其拟合曲线

Fig.3 XRR spectra and fitted curves of SiO<sub>2</sub> thin film samples used for calibrating oxide thickness

的光学常数来拟合氧化层膜厚。表2中,用(110)和(111)晶向的光学常数<sup>[9]</sup>代替(100)晶向重新拟合图2所测球膜厚。通过比较,可知两个子网格的差值不受影响,这是由椭偏仪测量膜厚的线性保障的;最大差值为0.08 nm。这个值可以给出的信息是忽略晶向后可能产生的误差;但由于实际硅球不止这三个晶向,晶向间差异不大,所以有理由预期可能的误差会比0.08 nm小。

表2 替换光学常数后椭偏拟合氧化层厚度(单位: nm)

Table 2 Ellipsometric fitting thicknesses (nm) of oxide layer by changing optical constants (unit: nm)

Crystal orientation	Sub-grid A	Sub-grid B	Average value
Si(100)	4.73	4.61	4.67
Si(110)	4.75	4.64	4.70
Si(111)	4.67	4.56	4.62

然后来看球面曲率的影响。球面会使入射平行光束散射,而通常的椭偏理论总是假设入射光为准直光<sup>[8]</sup>。文献[6]采用加光阑并改变光阑大小的方式,得到曲率效应大小在0.06 nm。本文从理论模拟的角度分析球面曲率对光谱椭偏仪分析结果的影响。图4直观地显示了聚焦束将会改善因球面引起的发散程度。对于直径94 mm的球,如果球面上光斑沿纵向的宽度a为2 mm,那么当平行光入射时,相对于未偏离光束2'而言,1'和3'两束反射光的发散偏离角度 $\theta \approx 1.2^\circ$ ,也就是达到2.4°的发散角,而典型的通过透镜会聚光束的会聚角在3°~4°;横向(垂直入射面)发散则并不严重。

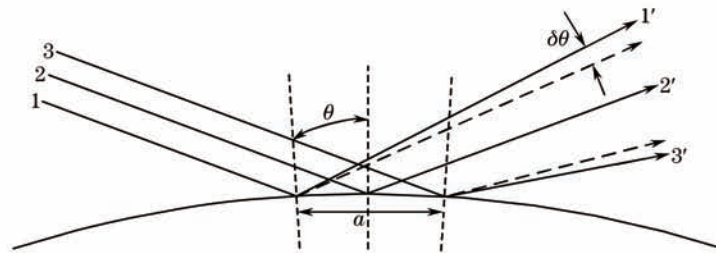


图4 准直光在球面的反射

Fig.4 Reflection of collimated light on sphere surface

以Si表面SiO<sub>2</sub>薄膜模型做一模拟计算,来评估曲率的影响。当入射角在一个范围内变化时,探测器同时接收到反射光强,作非相干叠加,(1)式成为

$$I(A) \propto \sum_i w_i [1 + \alpha(\theta_i) \cos 2\gamma + \beta(\theta_i) \sin 2\gamma] = 1 + \alpha' \cos 2\gamma + \beta' \sin 2\gamma, \quad (2)$$

式中 $\theta_i$ 是入射角; $w_i$ 是权重,为方便起见,这里假设各入射角权重均等; $\alpha'$ 和 $\beta'$ 可以看作不同入射角的系数平均值。然后再反求新的椭偏角( $\psi'$ ,  $\Delta'$ ),最后利用相同薄膜模型进行拟合,得到膜厚。

按照上述思路,对5 nm的表面氧化层进行模拟。图5中实线画出了理想情况下70°入射角的椭偏谱,假

设光斑纵向宽度  $a=0.5$  mm, 入射光接近准直, 则反射光被球面反射后有  $0.3^\circ$  的偏离(发散角  $0.6^\circ$ )。在大部分光谱范围内上述两者重合较好, 红外端更为明显。发散情况下拟合得到的膜厚为  $5.08$  nm; 如果入射光为会聚光束, 发散的情况可能得到改善; 因此可认为球面曲率带来的影响为  $0.08$  nm。

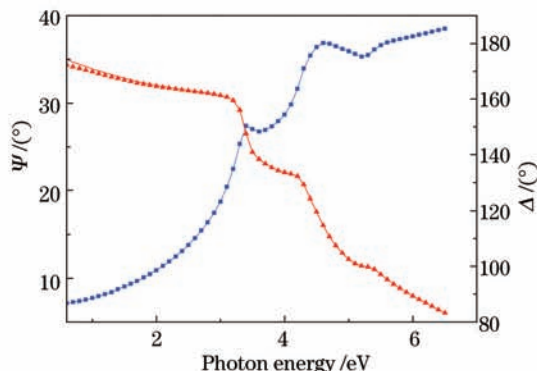


图5 反射光有发散(+和×符号所示)和无发散(实线)的椭偏谱(5 nm SiO<sub>2</sub>薄膜)

Fig.5 Ellipsometric spectra for reflected beams with (+ and × symbols) and without (solid lines) divergence (5 nm SiO<sub>2</sub> film)

## 4 不确定度分析

表3是本文所采用的间接法的不确定度分量评估情况。首先是传递标准(硅片)膜厚测量带来的不确定度, 其贡献可参考表1。用传递标准定标椭偏仪时, 首先要用椭偏仪来测传递标准, 因此有表中所示两项重复性。本文第3节考虑的两个因素影响量均为  $0.08$  nm, 按矩形分布处理(取包含因子  $\sqrt{3}$ ), 估计二者合成不确定度为  $0.07$  nm。在此未作详细的分层模型研究, 详细的研究还需要其他表面层表征手段。根据文献[7], 对光学模型的估计为  $0.5$  nm。最终合成不确定度受光学模型的影响最大。

表3 间接校准法不确定度分析

Table 3 Uncertainty budget for indirect calibration method

Uncertainty source	Standard uncertainty /nm
Calibration uncertainty for transfer standards	0.1~0.2
Repeatability of ellipsometer on transfer standards	0.02
Repeatability of ellipsometer	0.02
Spherical curvature and crystal orientation	0.07
Ellipsometric optical model (thickness and optical constants for sub-layers)	0.5 <sup>[7]</sup>
Combined standard uncertainty	0.52~0.54

## 5 结 论

针对用于复现阿伏伽德罗常数的单晶硅球表面层测量方法与实验进展, 对若干问题包括晶向、球面曲率对硅球椭偏测量结果的影响以及间接法不确定度分析进行了讨论, 为今后进一步深入研究表面层结构、开展国际合作研究和比对提供了方法。本文中的实验尚存在不完善之处, 例如, 测试硅球表面质量有待改善、表面层需再生; SiO<sub>2</sub>薄膜名义厚度  $50$  nm 的硅片样品是化学气相沉积方法制备的, 而今后将采用热氧化 SiO<sub>2</sub>薄膜样品; 对测量过程中的污染因素应仔细控制等。硅球表面层的未来趋势之一是发展更薄的氧化层, 而对于约  $1$  nm 的氧化层, XRR 法也显得乏力, XPS 或 XRF、抑或几种方法的结合或许是可行的计量和定标途径。

## 参 考 文 献

- 1 B Andreas, Y Azuma, G Bartl, *et al.*. Counting the atoms in a <sup>28</sup>Si crystal for a new kilogram definition [J]. Metrologia, 2011, 48(2): S1-S13.
- 2 G Bartl, H Bettin, M Krystek, *et al.*. Volume determination of the Avogadro spheres of highly enriched <sup>28</sup>Si with a spherical Fizeau interferometer [J]. Metrologia, 2011, 48(2): S96-S103.

- 3 Luo Zhiyong, Yang Lifeng, Chen Yunchang. Phase-shift algorithm research based on multiple-beam interference principle [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(7): 3051-3057.  
罗志勇, 杨丽峰, 陈允昌. 基于多光束干涉原理的相移算法研究[J]. *物理学报*, 2005, 54(7): 3051-3057.
- 4 Consultative Committee for Mass and Related Quantities (CCM). Report of the 12th Meeting (26 March 2010) to the International Committee for Weights and Measures [R]. 2010-03-26.
- 5 J Zhang, Y Li, X Wu, *et al.*. Determinating mean thickness of the oxide layer by mapping the surface of a silicon sphere [J]. *Opt Express*, 2010, 18(7): 7331-7339.
- 6 Kuramoto N, Fujii K, Azuma Y, *et al.*. Density determination of silicon spheres using an interferometer with optical frequency tuning [J]. *IEEE Trans Instrumentation and Measurement*, 2007, 56(2): 476-480.
- 7 I Busch, Y Azuma, H Bettin, *et al.*. Surface layer determination for the Si spheres of the Avogadro project [J]. *Metrologia*, 2011, 48(2): S62-S82.
- 8 Tompkins H G, Irene E A. *Handbook of Ellipsometry* [M]. New York: William Andrew, 2005. 13-15.
- 9 G E Jellison Jr.. Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry [J]. *Optical Materials*, 1992, 1(1): 41-47.