

# 用于阿伏加德罗项目的硅球表面氧化层测量装置研究

刘文德 陈 赤 樊其明 褚 楚 罗志勇

中国计量科学研究院, 北京 100029

**摘要** 基于单晶硅原子计数原理实现阿伏加德罗常数精密测量以及质量千克单位的复现, 需要测量单晶硅球体的质量和体积, 球表面几个纳米厚的非均匀氧化层分布的精密测量, 是确定上述参量修正值的关键。用劳厄晶向法和激光标记确定了硅球表面坐标系统, 比较了不同的硅球驱动方式, 建立了基于光谱椭偏仪的自动化扫描测量装置, 考察了扫描系统的重复性、稳定性; 给出了NIM#3号硅球扫描结果, 表明表面氧化层椭偏扫描的短期重复性水平达到0.04 nm。

**关键词** 测量; 单晶硅球; 表面氧化层分布; 扫描机构; 光谱椭偏仪

**中图分类号** TB92 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.031202

## Study of Instrument for Measuring Oxide Layer on Surface of Silicon Sphere Used for Avogadro Project

Liu Wende Chen Chi Fan Qiming Chu Chu Luo Zhiyong

*National Institute of Metrology, Beijing 100029, China*

**Abstract** The precision measurement of Avogadro constant and realization of mass unit kg based on atom counting of single crystal silicon require the measurement of the mass and volume of a silicon sphere. The non-homogeneously distributed oxide layer, which is several nanometer thick on the surface of the sphere, is key to the correction value of the above parameters. The coordination system of the Si sphere is determined by Laue crystallography and laser marking. Different driving approaches of the Si sphere are compared. The automatic scanning instrument is set up based on spectroscopic ellipsometer. The repeatability and stability are investigated, with the scanning results of the NIM#3 Si sphere being presented. It is indicated that the short-term repeatability of the ellipsometric scanning of the surface oxide layer reaches 0.04 nm.

**Key words** measurement; single-crystal silicon sphere; surface oxide distribution; scanning mechanics; spectroscopic ellipsometer

**OCIS codes** 120.3940; 120.3930; 240.0310; 240.2130

### 1 引言

基于硅球的X射线晶体密度法是目前国际上用于阿伏加德罗常数精密测量和质量单位千克复现的两种主流方案之一, 目标(相对)不确定度水平为 $2 \times 10^{-8}$ [1]。在对硅球进行质量称重测量与激光干涉法测量直径时, 表面氧化层会引入附加质量和附加相移。2011年, 国际阿伏加德罗常数测量工作组(IAC)分析的不确定度分量中, 表面氧化层厚度的测量不确定度达到0.22 nm, 连同其他吸附层、污染层, 所构成的表面层总贡献至少为 $1.5 \times 10^{-8}$ [1-2]。国际上只有少数国家能够开展硅球表面(氧化)层的研究, 德国国家计量院(PTB)采用了基于同步辐射源的X射线方法对球表面进行高精度定标、再用光谱椭偏法扫描得到表面氧化层相对厚度分布, 声称的不确定水平为0.22 nm(2011年)[2], 近年来也有0.1 nm的后续报道[3]。日本国家计量院(NMIJ)和

收稿日期: 2015-09-08; 收到修改稿日期: 2015-10-08; 网络出版日期: 2016-01-08

基金项目: 中国计量科学研究院基本科研业务费项目(AKY1213, 23-041440H)

作者简介: 刘文德(1981—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光学与薄膜材料领域计量、测试仪器方面的研究。

E-mail: wendeliu@nim.ac.cn

我国国家计量院(NIM)均在硅球直径和表面层开展了相关研究<sup>[4]</sup>,在表面层领域,由于实验条件所限,都只能测量表面氧化层部分,无法测量吸附层,所采用的方案都是基于光谱椭偏仪的球面扫描<sup>[2,5-6]</sup>。由于光谱椭偏仪受到氧化层表面吸附层的影响较大,故NMIJ和NIM均采用经过X射线方法定标后的硅片间接修正椭偏仪的测量结果,不能完全反映球面真实情况,所以不确定度水平相比PTB的水平要高(约0.5 nm)<sup>[2,5]</sup>。

本文建立了基于光谱椭偏仪的自动扫描系统,最大程度减少了球体与支撑结构的接触面,从而减小测量中污染的机会。为了便于考察重复性等计量特性,利用激光标记将球坐标固化在球表面,考查了系统运行的重复性、复现性等,对未来的研究方向做了展望。

## 2 实验条件

### 2.1 晶向测试与标记

单晶硅球是直径约为94 mm的球体,质量接近1 kg,为了在球面确定一个唯一坐标系,可以做若干个标记点,但考虑到硅球是单晶体,因此,如果同时使这些标记点能标识某些晶向,则对于扫描结果中可能出现的晶向依赖性可以更方便地解释。目前已知不同晶向的硅片在热氧化时生长的速度是有差别的,这也适用于单晶硅球表面,不过自然氧化或者抛光研磨过的单晶硅球表面,情况或许有所差别。例如,2011年报道的结果中声称没有发现明显的晶向依赖性<sup>[2]</sup>。

确定晶向采用X射线劳厄衍射法,图1是采用劳厄照相机确定硅球晶向的装置,获得的晶向误差估计在1°左右。实时成像型劳厄相机能进一步改善准确度,但就目前的结果而言已经满足需要。为了在球面上标记出互成90°的Si(100)的三个等价晶向,用激光标记机在球面三个晶向点处刻划便于区分且肉眼可识别的符号。

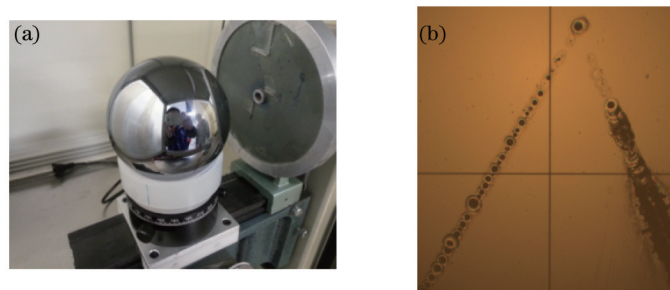


图1 劳厄衍射法确定硅球(NIM#3)晶向。(a) 劳厄照相机测量装置;(b) 标记的显微照(10×物镜)

Fig.1 Determination of crystalline orientation of Si sphere (NIM#3) with Laue diffractometry. (a) Laue camera measuring apparatus; (b) microscopic photo of the mark (10× objective)

### 2.2 扫描机构的方案比较

椭偏仪在薄膜参数表征方面应用十分广泛<sup>[7]</sup>。按照椭偏仪入射面(由入射光方向和被测样品表面法线方向定义)处于水平或者竖直面,可将常见的椭偏仪分为卧式或立式。为了实现整个球面的扫描,扫描机构的运动支架部分实现方式有很大不同(参见图2)。球表面扫描最自然的实现方式是采用两维旋转机构,旋转轴互相垂直。对于立式[见图2(a)、(c)],测量点位于球顶部最高处,一种实现方案是在测量时将球用一个固定支架支撑,运动支架与球在竖直方向脱离,当需要变换测量位置时,先由运动支架抬升,使球脱离固定支架再旋转到位,然后运动支架降下,球重新由固定支架支撑;如没有脱离固定支架步骤,则始终只能测量球的一个大圆。这样的方案在以前的扫描的机构中已经实现[图2(c)],固定支架是由三个聚四氟乙烯支撑钉构成,这种方案的优点是在测量时球始终位于固定支架上,因此球顶点相对测量光斑的空间位置重复性很好。但缺点是除非支撑钉、运动支架几何中心、球几何中心重合得理想,否则每次升降过程中产生的滑移误差将积累。

在卧式椭偏仪上,测量点在球的侧面,上述问题不存在,但在运动支架转动过程中,球和支架几何中心的偏差,会造成光斑和球表面相对位置的变化,因此对支架的运动和调整精度要求较高,好处是误差不积累。此外,这种驱动方式,与球体接触的仅仅是滚轮所在的大圆,不像立式装置滚轮会接触整个球面,因此减少了滚轮对球体的污染机会。

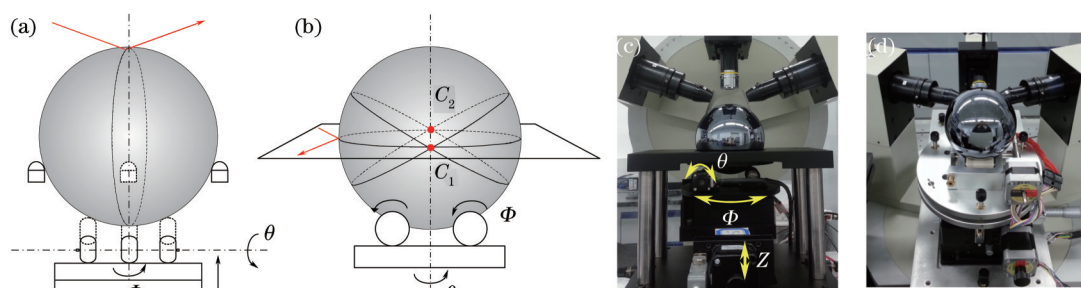


图2 扫描机构示意图及装置( $\Phi$ 表示经度; $\theta$ 表示纬度)。(a)立式机构;(b)卧式机构;(c)立式扫描装置;(d)卧式扫描装置  
Fig.2 Schematic diagram for scanning movement mechanism and instrument ( $\Phi$  is longitude;  $\theta$  is latitude). (a) Vertical and (b) horizontal mechanisms; (c) vertical and (d) horizontal scanning instruments

### 2.3 自校准点

在采用卧式椭偏仪的扫描机构中,如图2(b)所示,每次转台旋转 $360^\circ$ 所扫描的球面上大圆均会聚于两点 $C_1$ 和 $C_2$ 。通常其中一点选为球面上的激光标记点,这样正对面的一点附近很小的区域内(大约 $0.5^\circ$ 范围),所有扫描得到的大圆均经过其中,因此用椭偏仪扫描这一小区域内的厚度分布,得到平均值,用来修正各大圆上扫描点,就可以使得所有大圆上点的数据自洽,这个过程简称为自校准。自校准的另一个重要意义在于:由于扫描整个球是很耗时的,但扫描一个大圆时间相对短很多,因此也只需要椭偏仪满足这个短时间内的稳定性即可,也就是放宽了对仪器长期稳定性的要求。

## 3 系统调试与计量特性考察

对于多自由度的硅球驱动机构,特别需要保证两个转动自由度配合良好。滚轮所在的平面与转台所在的平面设置俯仰倾斜的二维精密调节装置,以便调整转轴相互正交;为了调节被测球体轴线与转台轴线在竖直方向尽可能重合(即同心度),滚轮所在平面与转台间需要有二维平移滑动微调余量,并在调整后锁紧,这在机械设计时已加以考虑。椭偏仪光路的入射面由入射光和样品表面法线方向定义,样品表面法线方向是由自准直仪保持的,对于平面样品,每次调节样品表面与自准直仪垂直即可,但是对于球面,这一功能无法实现。另一方面,自准直仪前端加会聚光学元件,焦点与椭偏仪光斑位置重合,利用被测表面合焦时自准直仪所成十字像最清晰,以便确定被测表面沿法线的位置,这对平面或球面样品均适用,可实现球面位置与椭偏仪探测光斑的相对位置调节。转台法线需要与自准直仪光轴垂直,为此需要调节转台平面的俯仰偏摆两维自由度,借助一个具有平坦镜反射面的 $90^\circ$ 标准器可实现其中一维(如果迎着自准直仪光轴方向,相当于前后俯仰自由度)的垂直方位调节,原则上通过旋转转台底座 $90^\circ$ 后重新对准可以调节另一维(迎着自准直仪光轴,相当于左右俯仰自由度),但是目前无法保证底座在旋转时不引入新的俯仰运动,因此剩余维度仅是粗调,但进一步分析可知,这个自由度相当于入射面以被测球面法线为旋转轴的转动,且这个自由度剩余偏差对于球面各点具有一致性,原则上并不影响各向同性样品的椭偏测量。

硅球驱动机构调节中最为细致的部分即前述球与转台的同心度、滚轮转动自由度与转台平面的平行度。通常调节转台需要用到千分表等,但被测球体的特殊性不允许直接接触,也没有基准平面可供参考。采取的办法是,通过千分表大致调整滚轮基座面的端跳、轴跳,使得装置几何结构基本到位,由于球面抛光程度很高(粗糙度 $R_a=1.33\text{ nm}^{[6]}$ ),理想情况下,球在转动过程中反射光强度应不变。实际调节时,需反复、交替调节滚轮基座的俯仰偏摆、转台的二维位置,记录每次调节后转台转一周反射光强度角分布,如图3所示,然后由所记录光强度角度分布判断误差及调整方向。图3中,曲线序号对应调节的顺序,转台旋转一周过程中每隔 $20^\circ$ 记录一次光信号强度,括号中百分比表示非均匀性(按标准差与平均值之比计算),随着反复的调节,最终旋转一周的非均匀性达到1%水平,这一水平已接近仅旋转滚轮所达到的非均匀性。

扫描机构调节完毕后,考察了硅球表面测量同一大圆(经度圈)的重复性,不同纬度( $\theta$ 值)的厚度测量结果如图4(a)所示,这里给出了两次重复扫描结果,大圆各点厚度的平均值 $d_{av}$ 之间相差 $0.005\text{ nm}$ 。另外,图4(b)考察了不同经度( $\Phi$ 值)对应的各大圆交点 $C_1$ 处[参见图2(b)]的测量结果,可观察到明显的反复变化,其原因主要是由于前述调节中滚轮和转台两转动自由度的残余误差导致:例如滚轮平面与转台平面有夹角,

或者两滚轮轴不平行导致球转动过程中发生位置漂移;也可能是转台本身的端跳、径跳所导致。具体原因还有待进一步分析并提高该公共点处的重复性。

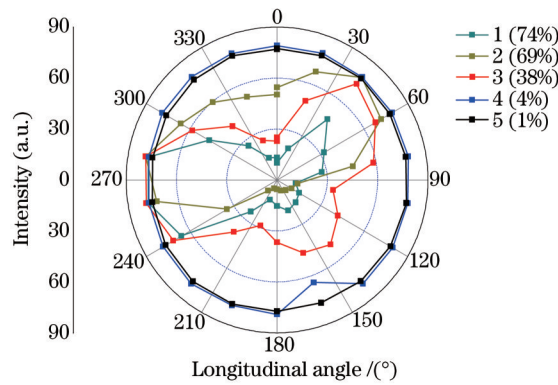


图3 硅球驱动机构调试过程中光信号强度角分布

Fig.3 Angular distribution of light signal intensity during adjustment of Si sphere driving mechanics

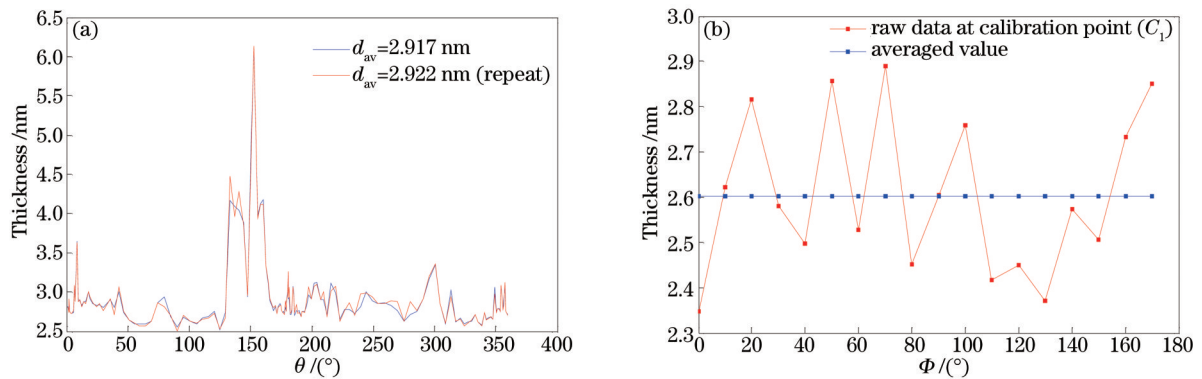


图4 硅球表面测量精度考察。(a) 大圆测量重复性; (b) 各大圆公共交点  $C_i$  处测量结果

Fig.4 Investigation of measurement precision on Si surface. (a) Repeatability of great circle measurement on Si sphere surface; (b) measurement results of common cross point ( $C_i$ ) of each great circle on Si sphere surface

通常各大圆对应的经度  $\Phi$  间隔为  $10^\circ$ , 也就是滚轮的步进角度, 令第一次扫描滚轮从  $\Phi = 0^\circ$  开始(A 网格), 第二次则从  $\Phi = 5^\circ$  开始(B 网格), 构成一个测量周期。下一个测量周期前, 取下硅球重新安装, 并检查图 3 的光强分布, 必要时进行调节。进行两个周期测量, 每个周期的测试时间在 20 h 左右, 时间主要用于运动机构缓慢转动, 以便保证球与滚轮间不产生滑动。各点均用同一光学模型(空气/SiO<sub>2</sub>/Si)拟合出膜厚, 拟合光谱范围为可见波段 400~800 nm, 入射角设置为第一个测量点处同时拟合入射角和膜厚所得拟合值。两个周期中各网格球表面层膜厚加权平均值(权重为测量点所占球面面积)列于表 1 中。结果表明, A、B 网格之间差值在 0.04 nm 水平, 远大于同一网格(如 A<sub>1</sub> 与 A<sub>2</sub>)间的差异, 再考虑到 A 与 B 网格仅在经度上相差  $5^\circ$ , 这一差异应归因于球表面膜厚的均匀性, 这表明, 机构扫描和重新装载被测球对复现性的影响在小数点后第三位。进一步考察复现性还需要研究驱动机构重新安装的影响, 仔细消除残余的位置与角度误差。

表 1 经度方向错开  $5^\circ$  的扫描网格间测量平均值比较

Table 1 Comparison of average value between grids shifted by  $5^\circ$  in longitude

Grid	Spherical average /nm
A <sub>1</sub>	2.6223
B <sub>1</sub>	2.6587
A <sub>2</sub>	2.6280
B <sub>2</sub>	2.6533

## 4 结 论

在缺乏同步辐射源作为球表面直接定标的手段条件下, 基于光谱椭偏法的球面测量与传递定标显得尤为重要, 如果能够进一步改善测量准确度, 则不失为一种方便简洁的可推广的复现手段, 并能使我国成为少

数几个能够独立基于硅球法复现阿伏加德罗常数、质量单位千克的国家。基于光谱椭偏法建立了硅球表面氧化层扫描装置,初步的调试和测量表明其计量特性能够满足进一步研究的需求。为了进一步克服扫描装置的系统误差,未来将尝试浸没式测量,预期浸没式环境能够有效抑制氧化层表面吸附和污染,并对超薄(小于 10 nm)氧化层折射率提供测量手段,此外还应仔细消除旋转自由度间失配等引入的系统误差。

**致谢** 感谢中国科学院物理研究所张向群老师提供晶向测量,感谢北京工业大学鲍勇老师提供激光标记设备。

### 参 考 文 献

- 1 B Andreas, Y Azuma, G Bartl, *et al.*. Counting the atoms in a  $^{28}\text{Si}$  crystal for a new kilogram definition[J]. *Metrologia*, 2011, 48(2): S1-S13.
- 2 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.
- 3 Nicolaus R A, G Bartl, H Bettin, *et al.*. Current State of Avogadro  $^{28}\text{Si}$  sphere S8[J]. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 2013, 62(6): 1499-1505.
- 4 Kang Yanhui, Zhu Jigui, Luo Zhiyong, *et al.*. Impact analysis of Gaussian beam on measurement of single crystal silicon sphere diameter[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(11): 2148-2152.  
康岩辉, 郝继贵, 罗志勇, 等. 高斯光束对标准硅球直径测量的影响分析[J]. *光学学报*, 2008, 28(11): 2148-2152.
- 5 Zhang Jitao, Li Yan, Wu Xuejian, *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 Liu Wende, Chen Chi, Luo Zhiyong, *et al.*. Progress and study of measurement of surface oxide layer on single crystal silicon sphere[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(3): 030007.  
刘文德, 陈 赤, 罗志勇, 等. 单晶硅球表面氧化层测量进展和研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(3): 030007.
- 7 Yang Kun, Wang Xiangzhao, Bu Yang. Research progress of ellipsometer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, 44(3): 43-49.  
杨 坤, 王向朝, 步 扬. 椭偏仪的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2007, 44(3): 43-49.

栏目编辑: 何卓铭