

# 基于静力悬浮原理的单晶硅球间微量密度 差异精密测量方法研究\*

王金涛<sup>†</sup> 刘子勇

(中国计量科学研究院力学与声学计量科学技术研究所, 北京 100013)

(2012年8月15日收到; 2012年9月5日收到修改稿)

单晶硅球间微量密度差异测量是阿伏伽德罗常数量子基准定义的重要研究内容,也是半导体产业中高纯度单晶硅制备工艺质量控制的主要方法.为了改善现有非接触相移干涉法测量装置复杂和静力称重法测量不确定度低的特点,根据单晶硅密度精密测量需要,实现了一种基于静力悬浮原理的单晶硅球密度相对参比测量方法.通过改变静压力和温度进行三溴丙烷和二溴乙烷混合液体密度的微量调节,分别使两个待测单晶硅球在液体中悬浮,根据悬浮状态时的液体温度和悬浮高度计算出待测单晶硅球密度差值.通过双循环水浴和PID温度控制系统实现 $\pm 100 \mu\text{K}$ 的恒温液体测量环境.通过图像识别和迭代拟合算法实现单晶硅球悬浮高度的测量.使用PID静压力控制系统实现单晶硅球的稳定悬浮控制,同时减少Joule-Thomson效应引起的液体温度改变.利用静力悬浮模型中的温度变化和静压力变化线性关系准确测量出标准液体的压缩系数.试验结果表明,这种测量方法可以避免液体液面张力的影响,测量相对标准不确定度达到 $2.1 \times 10^{-7}$ ,能够实现单晶硅球密度差值的精密测量.

**关键词:** 单晶硅球, 密度差值, 精密测量, 静力悬浮

**PACS:** 77.55.df, 92.60.hv, 43.20.Ye, 06.30.Dr

**DOI:** 10.7498/aps.62.037702

## 1 引言

在国际阿伏伽德罗常数工作委员会(IAC)合作框架下,国际上正进行将质量(千克)定义建立在自然量子现象或者基本物理常数基础上的研究,即质量(千克)自然基准的研究<sup>[1]</sup>,以此代替铂铱合金实物基准.测量阿伏伽德罗常数 $N_A$ 并采用晶体粒子定义质量自然基准是这个领域中最有潜力的方法之一. $N_A$ 是一个基本物理常数,在数值上等于0.012 kg C-12中的原子数目,根据X射线晶体密度法(XRCD),其表达式为<sup>[2]</sup>

$$N_A = \frac{8(M/\rho)}{\alpha^3}, \quad (1)$$

其中 $M$ 是摩尔质量, $\rho$ 是晶体密度, $\alpha$ 是晶格常数.单晶硅球(表面球度加工精度30 nm,球面光滑度0.5 nm)因为具有规则的晶体结构、稳定的物理化

学性能和足够的机械强度而成为研究阿伏伽德罗常数 $N_A$ 精密测量的首选材料.准确测量单晶硅球密度 $\rho$ 是IAC未来几年面临的主要课题,密度测量相对精度要求达到 $3 \times 10^{-7}$ 量级<sup>[3-5]</sup>.由于单晶硅内部空洞化(约20 nm)和弛豫现象等原因,即使从同一原料上加工出的不同单晶硅球之间也存在一定密度差异.为了阿伏伽德罗常数 $N_A$ 测量的准确和稳定,需要对单晶硅球之间密度差异进行精密测量.另一方面,随着集成半导体产业(特别是SAW器件加工和表面单晶硅薄膜加工等领域)生产和研究水平提升,对单晶硅材料纯度的要求不断提高,现有光学折射法已经难以满足单晶硅纯度测量精度的要求.在某些超高纯度单晶硅材料测量中,单晶硅球密度差值测量已经成为单晶硅材料组分纯度和均匀性基准测试方法,测量相对精度要求达到 $1 \times 10^{-6}$ 量级<sup>[6-10]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51105347)、质检公益性行业科研专项项目(批准号: AHY0711)和国家科技支撑项目(批准号: 2011BAI02B03)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: wangjt@nim.ac.cn

高精度单晶硅密度测量主要有两种方法. 1) 绝对式直接测量法. 基本原理是通过单晶硅球体积  $V$  和质量  $M$  的分别测量, 计算出材料密度值  $\rho$ . 主要研究重点为通过非接触相移干涉法进行单晶硅球直径的测量. 具体方法包括平面波前激光干涉法和球面波前激光干涉法<sup>[11-17]</sup>, 按照功能划分包含微位移信号发生系统、硅球位置控制系统、真空绝热腔及温控装置、法布里-珀罗干涉仪光学系统和计算机控制系统. 采用这种方法单晶硅球的密度测量相对精度可以达到  $2 \times 10^{-7}$ <sup>[18-20]</sup>, 但是测量系统装置复杂, 价格昂贵, 一般用于单晶硅材料密度参考基准使用. 2) 间接式比较测量法. 原理是以相移干涉法等直接绝对测量法得到的单晶硅球密度为参考值, 根据阿基米德定律通过静力称重法进行单晶硅材料密度的比较测量, 通过单晶硅材料在液体和空气中的天平视值差 (即浮力), 计算出待测单晶硅材料的密度<sup>[21-23]</sup>, 而液体密度通过基准单晶硅球进行测量. 通过水平方向加载托盘的设计和使用, 实现了待测单晶硅球的精密定位, 减少了液体密度梯度和重力加速度梯度分布的影响. 在此基础上, 研究学者提出了双标准单晶硅球的静力称重测量方法<sup>[24-26]</sup>, 这也是目前比较测量中精度最高的方法.

在静力称重比较测量法中, 虽然使用的悬挂铂丝直径仅为 (0.1—0.2) mm, 但是在穿过液体表面过程中仍然受到液体表面张力的影响, 因此静力称重法的相对测量精度只能达到  $5 \times 10^{-6}$ , 很难满足高精密测量的需要 (一般相对测量误差要求为  $1 \times 10^{-6}$ ), 研究新的比较测量方法已经成为单晶硅材料密度测量领域中的共识<sup>[26,27]</sup>. 为了克服液体表面张力给比较测量法带来的影响, 本文研究并实现了基于静力悬浮原理的高精度单晶硅球密度比较测量方法, 并通过试验进行了验证.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\text{Si1}}(t_0, p_0) - \rho_{\text{Si2}}(t_0, p_0)}{\rho_{\text{Si1}}(t_0, p_0)}$$

$$= 1 - \frac{[1 - \gamma_L \times (t_2 - t_0) + K_L \times (p_2 - p_0)] [1 - \gamma_{\text{Si}} \times (t_1 - t_0) + K_{\text{Si}} \times (p_1 - p_0)]}{[1 - \gamma_L \times (t_1 - t_0) + K_L \times (p_1 - p_0)] [1 - \gamma_{\text{Si}} \times (t_2 - t_0) + K_{\text{Si}} \times (p_2 - p_0)]}. \quad (6)$$

计算模型 (6) 式表明, 通过调节液体温度和静压力实现单晶硅球在工作液体中的静力平衡和悬浮后, 根据两个待测单晶硅球实现自由悬浮状态时

## 2 单晶硅球间密度差值静力悬浮测量方法数学模型

根据液体热物理特性, 在忽略液体成分比例短时间内变化的前提下, 均匀液体密度与温度  $t$  和静压力  $p$  变化的对应关系为<sup>[28,29]</sup>

$$\rho_L(t, p) = \rho_L(t_0, p_0) [1 - \gamma_L \times (t - t_0) + K_L \times (p - p_0)] \quad (2)$$

其中  $\rho_L(t_0, p_0)$  是参考温度和静压力下液体的密度, 一般取  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $p_0 = 101325\text{ Pa}$ ;  $\gamma_L$  是液体的温度膨胀系数,  $\text{K}^{-1}$ ;  $K_L$  是液体的压缩系数,  $\text{Pa}^{-1}$ .

同理, 在认为单晶硅球内部材料晶体结构短时间不变的前提下, 其固体密度与温度  $t$  和静压力  $p$  变化的对应关系为

$$\rho_{\text{Si}}(t, p) = \rho_{\text{Si}}(t_0, p_0) [1 - \gamma_{\text{Si}} \times (t - t_0) + K_{\text{Si}} \times (p - p_0)], \quad (3)$$

其中  $\rho_{\text{Si}}(t_0, p_0)$  是参考温度和静压力下单晶硅材料的密度, 一般取  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $p_0 = 101325\text{ Pa}$ ;  $\gamma_{\text{Si}}$  是单晶硅的温度膨胀系数,  $\text{K}^{-1}$ ;  $K_{\text{Si}}$  是单晶硅的压缩系数,  $\text{Pa}^{-1}$ .

如果将待测单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  放置入某一种均匀工作液体中, 进行密闭. 通过精密控制液体温度和静压力, 利用液体的热力学特性和可压缩性, 改变液体的密度, 可以使  $S_1$  和  $S_2$  分别在  $(t_1, p_1)$  和  $(t_2, p_2)$  条件下悬浮于液体中, 并由于液体梯度分布作用达到静力平衡, 实现稳定悬浮. 两个待测单晶硅球平衡状态时满足的条件方程为

$$\rho_{\text{Si1}}(t_1, p_1) = \rho_L(t_1, p_1), \quad (4)$$

$$\rho_{\text{Si2}}(t_2, p_2) = \rho_L(t_2, p_2), \quad (5)$$

根据 (2)—(5) 式可以得出参考温度和静压力下两个单晶硅球之间的密度相对差值为

的温度  $t$ , 静压力  $p$  和质心位置高度差  $\Delta h$  就可以测量出两个单晶硅球之间的密度相对差值. 这种比较测量方法将两个待测单晶硅球放置于相同的测量

环境和介质中,避免了静力称重法中使用铂金属丝引起的表面张力测量误差影响,作为一种参比测量方法,可以实现高精度的测量.

### 3 单晶硅球密度差值静力悬浮测量系统设计

静力悬浮单晶硅球密度差值精密测量系统如图1所示,主要包括测量密闭容器、单晶硅球质心位置测量系统、静压力测量控制系统、温度测量及控制系统(含恒温槽和精密铂电阻温度计)和待测单晶硅球等.

#### 3.1 静力悬浮液体环境设计

标准液体由三溴丙烷(1,2,3-tribromopropane; 密度为  $2410 \text{ kg/m}^3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) 和二溴乙烷(1,2-dibromoethane; 密度为  $2180 \text{ kg/m}^3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) 按照 2:1 的比例进行混合配置,通过谐振式密度测量系统(相对测量分辨率  $5 \times 10^{-6}$ ) 进行实时测量,将混合液的密度配置成约为  $2329 \text{ kg/m}^3$ ,即近似单晶硅的密度值.以这种混合液作为工作液体缓慢注入容器中,防止注入中气泡混合造成密度差值测量的漂移.

将单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  放置入工作液体中,然后将容器进行密封然后放置于恒温水浴中.

#### 3.2 高精度恒温液体水浴和温度测控模块

为了达到  $1 \times 10^{-6}$  级别的相对测量精度,需要对工作液体温度进行精密测量和控制.

根据理论计算,测量过程中工作液体温度的稳定性需要达到  $\pm 100 \mu\text{K}$ . 为了实现这个控制精度,采用双循环系统原理进行恒温水浴的设计.并将恒温水浴系统安装于恒温实验室中(温度波动  $\pm 0.2 \text{ K}$  范围内).通过 PID 控制系统实现恒温水浴中液体环境温度长时间稳定在  $\pm 100 \mu\text{K}$ . 用于控制水浴温度用的传感器系统包括电桥、铂电阻温度传感器和基准电阻等部件,测量分辨率为  $0.01 \text{ mK}$ . 考虑到即使是工作基准铂电阻温度计,其自热效应也能达到  $\text{mK}$  量级,如果温度计直接测量容器内液体的温度,会导致密闭容器内液体温度梯度的产生.因此以密闭容器外侧接近硅球悬浮高度的测量点温度,作为压浮容器内液体和硅球的温度.同时考虑液体环境中温度梯度的影响,用三支铂电阻温度计测量水平和垂直方向的温度场差异.

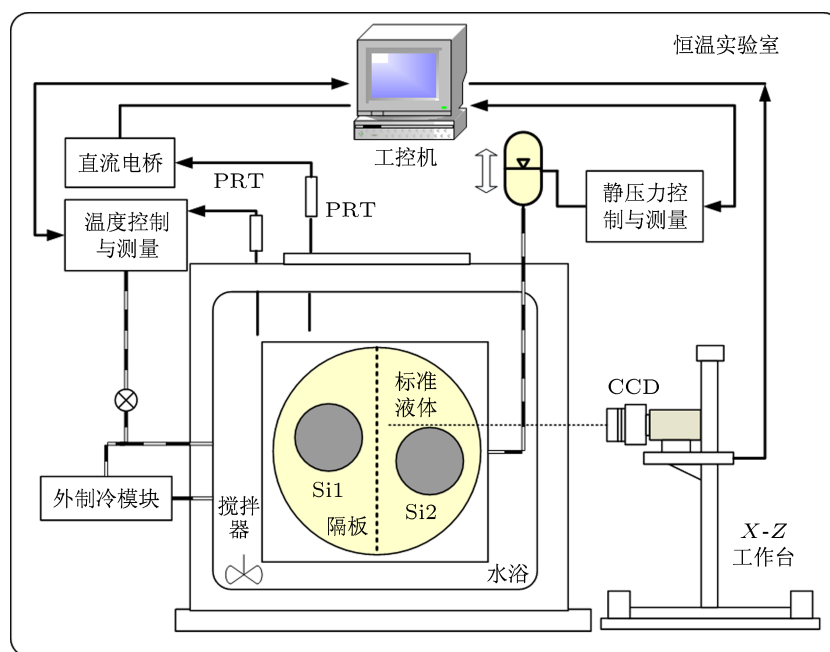


图1 测量系统原理图

#### 3.3 高精度液体静压力测控模块

与通过改变液体温度进行液体密度调节相比,

利用液体可微量压缩特性,采用静压力调节可以实现快速的液体密度微量调节,从而实现待测单晶硅球在工作液体中的稳定平衡.所以在这个测

量系统中,当工作液体温度实现长时间稳定后,通过微量调节静压力进行单晶硅球在液体中垂向运动的控制,使单晶硅球稳定在目标测量高度.通过改变柱状液体液面高度的方法实现与之连通的标准液体静压力改变,液面和待测单晶硅球质心位置(即球心)的高度差值通过激光三角测距系统进行测量,能够实现静压力在  $\pm 1$  Pa 内的精密调节和测量.

当静压力变化时会造成液体微观膨胀和压缩,从而由于 Joule-Thomson 效应导致液体温度变化,数学模型为 [10,13]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{T\gamma}{\rho_L c_p} \quad (7)$$

其中  $T$  为绝对温度,  $p$  为液体静压力,  $s$  为绝热等熵过程,  $\gamma$  为液体温度膨胀系数,  $\rho_L$  为液体密度,  $c_p$  为液体压力恒定时的比热值. 根据理论计算和初步试验数据分析,当气体压强变化 1.2 kPa 时,液体温度会产生约 0.6 mK 的变化. 所以尽量以小幅范围进行静压力调节,而且每次调节后需要等待标准液体重新达到温度平衡. 根据计算,当温度的短期稳定性能达到  $\pm 0.1$  mK/h 时认为 Joule-Thomson 效应引起的温度波动趋于稳定和平衡.

### 3.4 单晶硅球质心高度测量模块

利用 CCD 高分辨率的特点根据图像进行单晶硅球表面轮廓提取和质心高度测量. 测量装置由三坐标高精度运动平台、运动控制系统、高分辨率光学系统和 CCD 等组成. 运动平台  $xyz$  方向移动范围分别为 400, 200 和 400 mm, 重复定位精度  $\pm 0.01$  mm. CCD 图像中每一个像素  $M_{ij}$  均包含  $R, G, B$  信息各 8 位, 即  $M_{ij} = \{R_{ij}, G_{ij}, B_{ij}\}$ , 其中  $i = 1, 2, \dots, 726, j = 1, 2, \dots, 576$ . 首先将图像转换成灰度分布图, 像素灰度矩阵为  $M_{ij}^* = \{R_{ij}^*, G_{ij}^*, B_{ij}^*\}$ , 运算过程为

$$R_{ij}^* = G_{ij}^* = B_{ij}^* = 0.3R_{ij} + 0.59G_{ij} + 0.11B_{ij}. \quad (8)$$

再将灰度图像进行二值化运算, 得到黑白图像, 计算公式为

$$R_{ij}^{**} = G_{ij}^{**} = B_{ij}^{**} = \begin{cases} 0 & R_{ij}^* \leq 128, \\ 255 & R_{ij}^* > 128. \end{cases} \quad (9)$$

根据黑白分布的矩阵数据初步提取出工作液体和单晶硅球的临界坐标数据. 由于单晶硅球表面

球度加工精度 30 nm, 为近乎理想的圆曲线, 所以使用迭代法进行单晶硅球轮廓边缘方程的精确求解. 先给圆曲线待求圆心坐标  $x_{c0}$  和  $y_{c0}$  赋初始值, 定义目标函数为

$$f_{obj} = |R_m - R_{m-1}|, \quad (10)$$

其中  $R_m$  是第  $m$  步圆曲线半径搜索计算值. 三角形搜索方向算法定义为

$$\left. \begin{aligned} x_{cm} &= \sum_{i=1}^n x_i/n - (R_m/n) \sum_{i=1}^n \frac{x_i - x_{c(m-1)}}{r_i} \\ y_{cm} &= \sum_{i=1}^n y_i/n - (R_m/n) \sum_{i=1}^n \frac{y_i - y_{c(m-1)}}{r_i} \end{aligned} \right\}, \quad (11)$$

其中

$$r_i = \sqrt{(x_i - x_{c(m-1)})^2 + (y_i - y_{c(m-1)})^2},$$

$$R_m = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_i - x_{c(m-1)})^2 + (y_i - y_{c(m-1)})^2} / n. \quad (12)$$

通过上述公式刷新搜索方向直至满足

$$f_{obj} < \delta, \quad (13)$$

其中  $\delta$  定义为搜索控制阈值, 当满足搜索阈值条件时停止搜索, 得到圆曲线的三个参数  $x_c, y_c$  和  $R$ , 从而计算出单晶硅球在静力悬浮状态下的球心高度位置.

## 4 试验研究和测量不确定度计算

为了验证上述数学模型和测量原理的有效, 选用两个单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  作为测量对象进行试验研究. 将待测单晶硅球  $S_1, S_2$  和标准液体缓慢放入测量容器中, 确保溶液内和单晶硅球表面无气泡后加压, 放置于恒温水浴中. 水浴中的温度随时间变化如图 2 所示.

图 2 说明水浴温控系统在 5 h 之内可以保持在  $\pm 50$   $\mu$ K 的范围内, 假设液体温度  $t$  服从均匀分布, 其标准偏差为 29  $\mu$ K. 以三支铂电阻温度计测量不同方向的温度场分布差异小于 0.1 mK, 表明在测量容器周围位置的温度较为均匀. 为了避免灯光对液体温度的影响, 恒温测量过程中实验室内的灯光全部关闭.

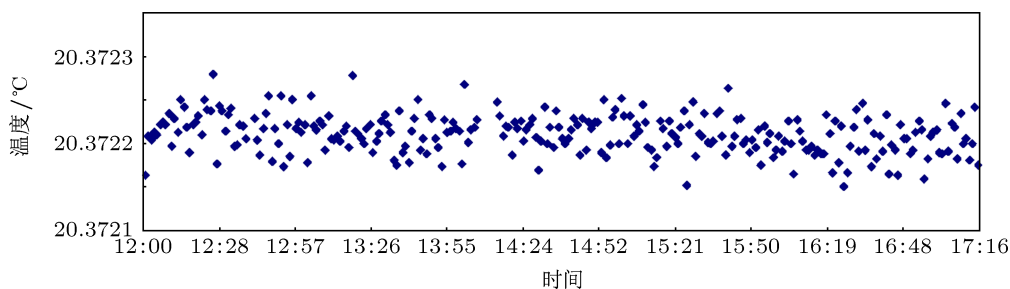


图2 水浴温度变化曲线

首先,在不改变静压力的前提下,以 1 mK 为步长搜索满足单晶硅球临近悬浮状态的温度条件. 由于恒温水浴和测量容器中的温度变化不同步,前者的变化要快于后者,试验中所用测量系统温度变化的时间常数  $\tau$  约为 20 min, 所以每次改变水浴温度都需要等待三个时间常数(即 60 min)左右,使恒温水浴和测量容器中的温度场分布均匀一致. 试验测得当水浴温度分别为 20.372 °C 和 20.382 °C 时单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  接近临界平衡点. 每次测量前在这个温度下进行 10 h 恒温,以此作为相应单晶硅球的测量用液体温度.

根据误差传播理论进行计算得知,数学模型(6)式中液体压缩系数  $K_L$  是对测量精度影响最大的几个关键参数之一,需要进行实测,而不能直接使用线性插值公式计算值. 在合理忽略高阶小量的条件下,根据(6)式可以推导出(14)式

$$\frac{\Delta p}{\rho} = (\gamma_L - \gamma_{Si}) \times (t_2 - t_1) + (K_L - K_{Si}) \times (p_1 - p_2). \quad (14)$$

对于同一个单晶硅球而言,如果在  $(t_{11}, p_{11})$  和  $(t_{12}, p_{12})$  条件下都能平衡悬浮于液体中,由于使用的是同一个单晶硅球,认为  $\Delta p = 0$ , 可以推导出液体压缩系数  $K_L$  的计算公式

$$K_L = \frac{(\gamma_L - \gamma_{Si}) \times (t_{11} - t_{12})}{(p_{11} - p_{12})} + K_{Si}, \quad (15)$$

(15) 式说明只要满足一定的温度  $t$  和压力  $p$  线性条件,单晶硅球在工作液体中都可以实现稳定悬浮. (15) 式中单晶硅球温度系数  $\gamma_{Si}$  和压缩系数  $K_{Si}$  经过国际阿伏加德罗常数工作委员会(IAC)中近十个国家实验室的联合测试,已经完成了高精度测量<sup>[10]</sup>, 分别为  $7.68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $1.022 \times 10^{-11} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . 使用已知质量、体积和

热膨胀系数的熔融石英标准浮子,通过静力称重法可以确定混合标准液体的膨胀系数  $\gamma_L = (862 \pm 8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . 在不同温度下,改变相应的压力,使单晶硅球  $S_1$  在不同温度和压力下悬浮,得到悬浮状态压力温度线性条件,如图 3 所示

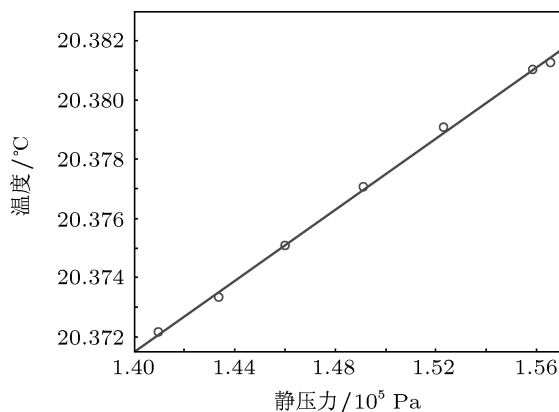


图3 实现单晶硅球静力悬浮的温度和静压力线性试验数据

根据最小二乘法线性拟合计算出所用标准液体压缩系数  $K_L = 5.1 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

为了避免单晶硅球运动产生液体流动对另一个被测量单晶硅球平衡状态的影响,需要将当前不被测量的单晶硅球用磁力耦合控制装置固定. 使用静压力 PID 控制系统根据单晶硅球的垂向运动状态进行静压力控制. 静压力 PID 控制系统的重要反馈参数之一为根据 CCD 图像计算出的球心位置,实时获取的单晶硅球在工作液体中边缘轮廓如图 4 所示.

图 4 中黑色部分为使用图像识别算法计算出的单晶硅球几何模型,中间竖线位置表示为单晶硅球轮廓线的最高点位置. 单晶硅球达到静力平衡时的状态如图 5 所示.

通过静压力 PID 控制系统对标准液体密度进行微调,直至待测单晶硅球稳定在  $\pm 100 \mu\text{m}$  内的垂直高度范围内,认为达到平衡悬浮状态.记录下实现稳定悬浮状态时的标准液体温度  $t_1$ ,静压力  $p_1$  和单晶硅球高度  $h_1$  数据,然后再用同样步骤进行单晶硅球  $S_2$  的测量.为了减小 2 h 的测量过程中标准液体密度漂移对测量结果的影响,单晶硅球  $S_2$  测量完成后再一次进行单晶硅球  $S_1$  的闭合循环测量,用前后两次测得单晶硅球  $S_1$  密度差值进行标准液体密度漂移影响量的修正.

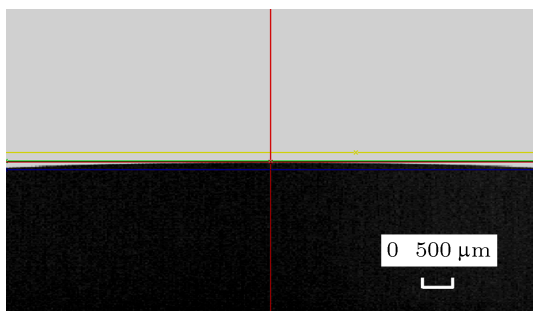


图 4 单晶硅球边缘图像照片

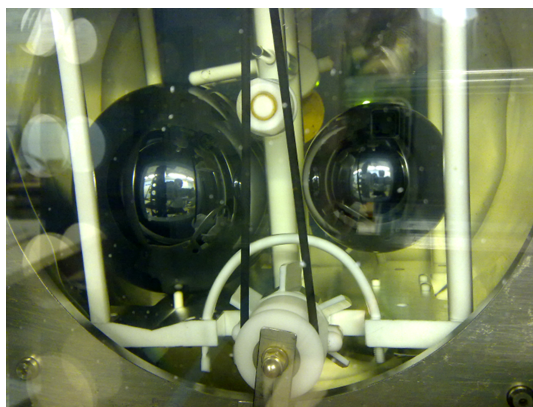


图 5 单晶硅球静力平衡状态 (其中右边单晶硅球  $S_1$  实现静力平衡悬浮,左边单晶硅球  $S_2$  固定)

另一方面,为了尽量减小恒温水浴水平方向温度梯度给测量带来的误差影响,将测量容器旋转  $180^\circ$ ,使单晶硅球  $S_1$  和单晶硅球  $S_2$  位置互换,在近似条件下,重新测量单晶硅球稳定状态下液体温度  $t$ ,静压力  $p$  和悬浮高度  $h$ .

按照上述同样的测量步骤,对单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  重复测量 6 次,根据 (6) 式计算出两个单晶硅球之间的密度相对差值  $\Delta\rho_{\text{rel}}$ ,平均值为  $-7.73 \times 10^{-6}$ ,如图 6 所示.

由图 6 中的重复性测量数据,根据 Bessel 公式得到单次测量 A 类相对不确定度为

$$u_A(\Delta\rho_R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta\rho_{Ri} - \overline{\Delta\rho_R})^2}{n-1}} = 7.0 \times 10^{-8}. \quad (16)$$

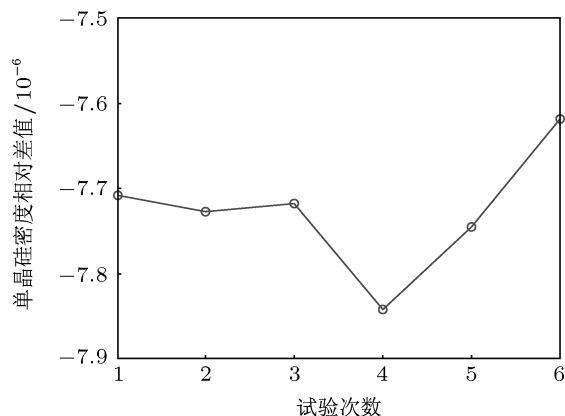


图 6 单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  密度相对密度差值测量值

根据 (6) 式和测量不确定 GUM 计算模型得到单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  间密度差值测量的 B 类不确定度计算模型为

$$u_B^2(\Delta\rho_R) = \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial\gamma_l}\right)^2 u^2(\gamma_l) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial\gamma_{Si}}\right)^2 u^2(\gamma_{Si}) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial t_2}\right)^2 u^2(t_2) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial t_1}\right)^2 u^2(t_1) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial K_l}\right)^2 u^2(K_l) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial K_{Si}}\right)^2 u^2(K_{Si}) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial p_2}\right)^2 u^2(p_2) + \left(\frac{\partial\Delta\rho_R}{\partial p_1}\right)^2 u^2(p_1). \quad (17)$$

B 类不确定度计算模型中需要考虑的主要不确定度影响参量为液体热膨胀系数  $\gamma_l$ ,单晶硅球热膨胀系数  $\gamma_{Si}$ ,温度  $t$ ,液体压缩系数  $K_l$ ,单晶硅球压缩系数  $K_{Si}$  和静压力  $p$ .根据测量系统中所用设备测量精度和 (17) 式中的误差传播系数,得到每个不确定度分量值,如表 1 所示.

根据 (17) 式得到的不确定度数据计算出 B 类相对不确定度

$$u_B(\Delta\rho_R) = 2.0 \times 10^{-7},$$

从而得到单晶硅球  $S_1$  和  $S_2$  间密度差值测量的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}$  为

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_A^2(\Delta\rho_R) + u_B^2(\Delta\rho_R)} = 2.1 \times 10^{-7}.$$

试验数据分析表明: 由于采用参比测量原理, 基于静力悬浮原理的单晶硅球密度差异测量方法能够实现  $10^{-7}$  级别的高精度测量, 可以对单晶硅晶体材料内部分布均匀性进行测试; 另一方面, 静力悬浮方法的测量结果为单晶硅球之间的相对密度差值  $\Delta\rho_{\text{rel}}$ , 以试验中使用的单晶硅球为例, 如果采用非接触相移干涉系统和高精度电子比较仪测量出单晶硅球  $S_1$  的绝对密度值, 那么根据  $\Delta\rho_{\text{rel}}$  可以计算出单晶硅球  $S_2$  的密度绝对值. 所以, 基于静力悬浮比较测量方法可以用来实现高准确度单晶硅密度的量值传递, 这为固体材料密度量值溯源提供了有效的解决途径.

表 1 B 类测量不确定度分量计算

不确定度来源	不确定度分量 $u_B(\Delta\rho_R)/10^{-6}$
液体热膨胀系数 $\gamma$	0.00048
单晶硅球热膨胀系数 $\gamma_{Si}$	0.0000018
温度 $t_1$	0.13
温度 $t_2$	0.13
液体压缩系数 $K_l$	0.067
单晶硅球压缩系数 $K_{Si}$	0.00033
静压力 $p_1$	0.0040
静压力 $p_2$	0.0040

## 5 结 论

1) 利用三溴丙烷 (1,2,3-tribromopropane) 和二溴乙烷 (1,2-dibromoethane) 混合液体的热力学性能, 通过静压力和温度进行液体密度的微量调节, 可以实现单晶硅球在标准液体中的静态悬浮;

2) 静力悬浮测量系统中首先要具有工作液体恒温环境, 通过双循环水浴和 PID 温度控制系统可以实现  $\pm 100 \mu\text{K}$  的恒温液体环境;

3) 使用 PID 静压力控制系统可实现单晶硅球的稳定悬浮控制, 通过图像处理 and 迭代拟合算法实现单晶硅球悬浮高度的计算, 同时减少 Joule-Thomson 效应引起的液体温度改变;

4) 三溴丙烷 (1,2,3-tribromopropane) 和二溴乙烷 (1,2-dibromoethane) 混合液体的压缩系数是影响单晶硅球密度差值测量的重要因素, 利用静力悬浮模型中的温度变化和静压力变化线性关系可以准确测量出标准液体的压缩系数;

5) 试验数据和不确定度计算结果表明, 基于静力悬浮原理的测量方法, 可以有效避免静力称重法中液体液面张力的影响, 能够实现单晶硅球密度差值的精密测量, 测量相对标准不确定度达到  $2.1 \times 10^{-7}$ , 不仅可以对单晶硅晶体材料内部分布均匀性进行测量, 同时为固体材料密度量值溯源提供了有效的解决途径.

本文研究工作在德国国家物理科学技术研究院 (Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB) Dr H. Bettin 和 Mr. H. Toth 的指导下在 PTB WG 3.23 Thermal state behaviour and elensity 实验室完成, 期间得到罗志勇研究员的指导帮助, 及在此深表感谢.

- [1] Fujii K, Waseda A, Kuramoto, N, Mizushima S, Becker P, Bellin H, Nicolaus A, Kuetsgens U, Valkiers S, Tayler P, de Biever P, Mare G, Massa E, Matyi R, Kessler J, Emerst G B, Hamke M 2005 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **54** 854
- [2] Yun J F, Zhu H N 2007 *Physics*. **36** 543 (in Chinese) [岳峻峰, 朱鹤年 2007 物理 **36** 543]
- [3] Luo Z Y, Yang L F, Gu Y Z, Guo L G, Ding J A, Chen Z H 2008 *Acta Meirolocica Sinica* **29** 211 (in Chinese) [罗志勇, 杨丽峰, 顾英姿, 郭立功, 丁京安, 陈朝晖 2008 计量学报 **29** 211]
- [4] Fujii K, Tanaka M, Nezu Y, 1999 *Metrologia* **36** 455
- [5] Becker Peter 2001 *Report On Progress In Physics*. **64** 1945
- [6] Wu C Y, Gu J H, Feng Y Y, Xue Y, Lu J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157803 (in Chinese) [吴晨阳, 谷锦华, 冯亚阳, 薛源, 卢景霄 2012 物理学报 **61** 157803]
- [7] Elwenspoek M, Jansen M H 2006 *Silicon Micromachining* (Beijing: Chemical Industry Press) p10 (in Chinese) [M. 埃尔温斯波克, H. 扬森 2006 硅微机械加工技术 (北京: 化学工业出版社) 第 10 页]
- [8] Xu J, Li F L, Yang D R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4113 (in Chinese) [徐进, 李福龙, 杨德仁 2007 物理学报 **56** 4113]
- [9] Martin J, Bettin H, Kuetsgens U, Schiel D, Becker P 1999 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **48** 216
- [10] Bettin H, Toth H 2006 *Measurement Science and Technology* **17** 2567
- [11] Luo Z Y 2004 *Acta Me'irolocica Sinica* **25** 138 (in Chinese) [罗志勇 2004 计量学报 **25** 138]
- [12] Kuramoto N, Fujii K 2005 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **54** 868
- [13] Kozdon A F, Spieweck F 1992 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **41** 420
- [14] Nicolaus R A, Fujii K 2006 *Meas. Sci. Technol.* **17** 2527
- [15] Luo Z Y, Yang L F, Gu Y Z, 2007 *Chinese Science Bulletin*. **52** 2881
- [16] Kang Y H, Zhu J G, Luo Z Y, Ye S H 2008 *Acta Optica Sinica* **11** 2148 (in Chinese) [康岩辉, 郑继贵, 罗志勇, 叶声华 2008 光学学报 **11** 2148]

- 2148]
- [17] Borsch G, Bohme H 1989 *Optik* **82** 161
- [18] Nicolaus R A, Bonsch G 2005 *Metrologia* **42** 24
- [19] Luo Z Y, Yang L F, Chen Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3051 (in Chinese) [罗志勇, 杨丽峰, 陈允昌 2005 物理学报 **54** 3051]
- [20] Luo Z Y, Gu Y Z, Zhang J T, Yang L F, Guo L G 2010 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **59** 2991
- [21] Kuramoto N, Fujii K 2003 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **52** 631
- [22] Nicolaus R A, Geckeler R D 2007 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **56** 517
- [23] Waseda A, Fujii K 2001 *Meas. Sci. Technol.* **12** 2039
- [24] Bettin, H, Glaser M, Spieweck F, Toth H, Saceoni A, Peut A, Fajii K, Tanaka M, Nezu Y 1997 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **46** 556
- [25] Fujii K, Waseda A, Tanaka M 2001 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **50** 616
- [26] Fujii K, Tanaka M 2006 *14th International Conference on the Properties of Water and Steam* Kyoto, Japan, August 29–September 3, 2006 p132
- [27] Fujii K, Waseda A, Kuramoto N, Mizushima S, Valkiers S, Taylor P, Bievre D 2003 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **52** 646
- [28] Mykolajewycz R, Kalnajs J, Smakula A 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 1773
- [29] Seyfried P, Balhorn R, Kochsiek M, Kozdon A F, Rademacher H J, Wagenbreth H, Peuto A M, Sacconi A 1987 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **36** 161

# Method of accurately measuring silicon sphere density difference based on hydrostatic suspension principles\*

Wang Jin-Tao<sup>†</sup> Liu Zi-Yong

(Division of Mechanics and Acoustic, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

(Received 15 August 2012; revised manuscript received 5 September 2012)

## Abstract

The micro density difference between silicon single crystal spheres is not only important for the research on the redefinition of Avogadro constant based on quantum standard, but also a key solution for quality control for the production of silicon single crystal with ultra-high purity in semi-conductor industry. To overcome the complexity of non-contact laser interferometer method and improve the accuracy of hydro-weight method, a method based on the hydrostatic suspension principle is realized. The silicon single spheres to be measured are immersed into mixture liquid including 1,2,3-tribromopropane and 1,2-dibromoethane, and floated freely by adjusting the temperature and pressure of the liquid. The micro density difference between two silicon single crystal spheres is calculated based on a mathematical model by using liquid temperature, pressure, and central floatation height difference in the floatation condition. The stable constant temperature liquid with maximal error  $\pm 100 \mu\text{K}$  is realized by two-cycle water bath and PID control system. The floatation height of silicon single crystal sphere is determined by binary image and iterative algorithm. The stable suspension is achieved by the PID pressure control system, and the temperature fluctuation due to Joule-Thomson effect is reduced. By means of linearity between changes of temperature and pressure in hydrostatic suspension model, the compressibility of mixture liquid is measured. The experimental results show that the influence from liquid surface tension is avoided by using the hydrostatic suspension method, and accurate measurement of density difference between silicon single crystal spheres can be achieved with an uncertainty of  $2.1 \times 10^{-7}$  (expand factor  $k = 1$ ).

**Keywords:** silicon single crystal sphere, density difference, precise measurement, hydrostatic suspension

**PACS:** 77.55.df, 92.60.hv, 43.20.Ye, 06.30.Dr

**DOI:** 10.7498/aps.62.037702

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51105347), the Special Fund for Quality and Inspection Research in the Public Interest, China (Grant No. AHY0711) and National Science Supported Planning Projects, China (Grant No. 2011BAI02B03).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangjt@nim.ac.cn