

# МНОГОСЛОЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КВАРЦЕВОГО И ФТОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА НА КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ В ПЛАЗМЕ РЕЗОНАНСНОГО ЛОКАЛЬНОГО СВЧ РАЗРЯДА Пониженного Давления

Л. М. Блинов<sup>1</sup>, А. П. Герасименко<sup>3</sup>, Ю. В. Гуляев<sup>1</sup>, А. П. Долгов<sup>3</sup>,  
Л. Ю. Кочмарев<sup>2</sup>, В. А. Черепенин<sup>1</sup>, И. П. Шилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
125009, Москва, ул. Моховая, 11-7

<sup>2</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова  
РАН, 141190, Московская область, г. Фрязино, пл. академика Введенского, д.1

<sup>3</sup> АО «Радиотехнический институт имени академика А.Л. Минца»,  
127083, Москва, ул. 8 марта, 10, стр. 1

Статья поступила в редакцию 8 июня 2018 г.

**Аннотация.** Представлен эффективный метод газофазного многослойного осаждения в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления кварцевого и фторсиликатного стекла на кремниевые пластины для формирования оптических структур волноводов и других волноводных элементов на их основе.

**Ключевые слова:** планарные оптические волноводы; оптические волноводы на основе чистого и легированного кварцевого стекла, интегрированные в кремний; СВЧ плазма пониженного давления; плазмохимическое осаждение кварцевого стекла из газовой фазы; резонансный СВЧ плазмотрон; СВЧ-разряд.

**Abstract.** An effective method of multilayer, gas – phase deposition of pure and fluorine doped silica glass to the silicon wafers for realization of planar waveguides and other waveguide elements optical structures, is presented. This method is based on using of microwave discharge low pressure plasma (Plasma Chemical Vapour Deposition – PCVD). The paper shows that a non-isothermal plasma of resonance local low pressure microwave discharge is an effective instrument for a forming of thin pure and also fluorine doped silica glass layers.

Cracks in layers, doped by fluorine do not observed, even for significant layer thickness (20 – 50  $\mu\text{m}$ ). The controlled, smooth reduction of a doped layers

refraction index to 1, 40 – 1, 43, can be very useful for extension of a work area of waveguides developed. Using of PCVD allows to achieve a significantly better stoichiometry of deposited SiO<sub>2</sub> glass layers, than using of other known methods, including the standard for silicon integral technology, PECVD method. High deposition rates achieved are reported in this paper (more, than 1 μm / min). This can significantly increase the actual efficiency of the SiO<sub>2</sub> deposition technology. Additionally, the level of optical losses in layers described here, much less, then in standard technologies, due to high transparency and uniformity of glass material, deposited in PCVD method. For deposition of planar waveguide structures on silicon wafers of great diameters (more, then 100 mm), it is necessary to develop a new design of microwave resonance plasmatron, allowing accommodation to great wafers and uniform distribution of microwave electrical field along this great diameters.

**Key words:** planar optical waveguides; Si-integrated planar waveguides, based on pure and doped silica layers; plasma chemical vapour deposition; resonance microwave plasmatron; microwave discharge.

## 1. Введение

Повышенный интерес к СВЧ плазменным технологиям [7 – 9, 10, 11], обеспечивающим эффективную плазмохимическую обработку различных диэлектрических материалов, в том числе кварцевых и кремниевых изделий, и эффективное газофазное осаждение на них оптических наноструктур на основе чистого кварцевого (оксинитридного) и фторсиликатного стекла, вызван интенсивным развитием нанoeлектроники, нанофотоники и интегральной оптики.

В настоящее время планарные оптические волноводы (ПОВ) на кварцевых и кремниевых подложках широко применяются в MOEMS-технологиях, интегрально-оптических датчиках, в системах передачи и обработки информации, в компонентах оптической связи, в частности в пассивных и активных оптических разветвителях [1,2,9], мультиплексорах и демльтиплексорах [3, 4], переключаемых оптических линиях задержки [5,

б)], используемых в радиофотонных технологиях и других элементах информационных систем. При этом важным требованием к разрабатываемым приборам и элементам является обеспечение радиационно-оптической устойчивости к различным ионизирующим излучениям и механической устойчивости к вибрациям и ударам.

Известно, что наиболее радиационно - стойкими являются оптические структуры волноводов с чисто кварцевой (оксинитридной) сердцевиной и фторсиликатной отражающей оболочкой [16 – 20].

Необходимость интеграции вновь создаваемых элементов в кремниевую структуру с целью их соединения с другими, функционально связанными приборами и элементами, требует вести разработку технологии осаждения оптически чистого (оксинитридного) и фторсиликатного стекла на кремниевые пластины, с целью их использования для изготовления интегрально-оптических волноводов (ИОВ).

В настоящее время для формирования ИОВ на кремниевых пластинах используется метод газофазного осаждения в ВЧ плазме низкого давления (PECVD-метод) [21]. Однако, скорость и эффективность осаждения кварцевого стекла на кремниевых пластинах в этом случае не слишком высоки, а оптические потери в них достаточно велики.

Цель данной работы – показать, что газоразрядное осаждение кварцевых и фторсиликатных оптических структур на кремниевых пластинах можно реализовать более эффективно и с большей скоростью в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления.

## **2. Исходные предпосылки для реализации оптимальных условий плазмохимического процесса осаждения кварцевого и фторсиликатного стекла в плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления на кварцевые и кремниевые пластины**

Известно, что газоразрядная плазма СВЧ-разряда пониженного давления является неизотермической ( $T_e \gg T_g$ , где  $T_e$  – температура электронов, а  $T_g$  – температура газа) и неравновесной, что обусловлено неравновесным

распределением электронов по энергиям и существенным превышением средней энергии электронов над средней энергией ионов, атомов, радикалов и молекул газа.

Для оценки плазмохимической эффективности неизотермической плазмы СВЧ-разряда пониженного давления используется отношение напряжённости электрического поля  $E$  к давлению  $P$ . Эта величина (фактор  $E/P$ ) определяет свойства СВЧ плазмы и значения скорости, с которой в ней реализуются плазмохимические реакции.

Предполагается, что основным механизмом фрагментации молекул  $\text{SiCl}_4$  в плазме СВЧ-разряда пониженного давления являются соударения с электронами и что образование  $\text{SiO}_2$  происходит благодаря химической адсорбции на поверхности трубки (стержня, пластины) радикалов, содержащих атомы кремния. Основным каналом фрагментации фторсодержащих реагентов ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{SF}_6$ ) являются их соударения с атомами кислорода и электронно-возбуждёнными молекулами кислорода [12].

Рассчитанная функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) показывает, что при фиксированных параметрах подобия  $E/N$  ( $E/P$ ),  $\omega/N$  ( $\omega/P$ ), где  $\omega$  – круговая частота электромагнитных колебаний, добавление к  $\text{O}_2$  10% газов с многоатомными молекулами ( $\text{SiCl}_4$ ) почти не изменяет ФРЭЭ и что ФРЭЭ в рассматриваемом СВЧ-разряде зависит только от локальных значений параметров подобия  $E/N$  ( $E/P$ ),  $\omega/N$  ( $\omega/P$ ).

При достаточно малых  $N$ , ФРЭЭ в СВЧ-разряде пониженного давления становится функцией единственного параметра  $E/\omega$ . Для  $\text{O}_2$  “критическое значение” параметра  $\omega/N$  равно приблизительно  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/сек, при частоте  $\omega/2\pi = 2,45$  ГГц оно соответствует давлению 0,5 – 1 Торр [12].

Зная ФРЭЭ можно вычислить диэлектрическую проницаемость, проводимость и энерговклад в расчёте на один электрон, среднюю энергию электронов и подвижность, коэффициент диффузии, константы скоростей процессов диссоциации, ионизации, и константы плазмохимических реакций [12, 13]. В СВЧ поле параметры плазмы и ФРЭЭ в основном зависят от двух

параметров: амплитуды напряжённости электрического поля  $E$  В/см, и общей плотности частиц  $N$  см<sup>-3</sup> (рис. 1 и 2) [13].

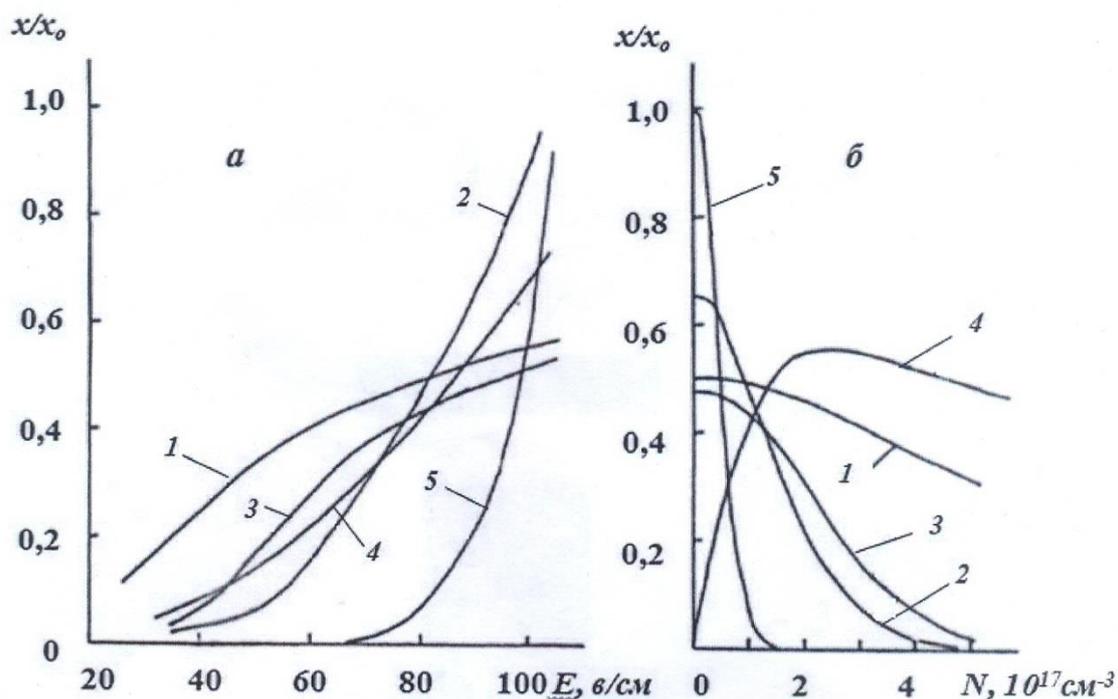


Рис.1 СВЧР в  $O_2$ ,  $\omega / 2\pi = 2,45$  ГГц

а) – зависимость от амплитуды напряжённости поля  $E$  при общей плотности частиц  $N = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ; б) – зависимость от  $N$  при  $E = 80 \text{ В/см}$ .

1 – средняя энергия электронов  $\langle u \rangle$ ; 2 – константа скорости диссоциации с порогом  $6.1 \text{ эВ}$ ,  $K_7$ ; 3 – доля энергии, вкладываемой в этот процесс,  $\Delta$ ;

4 – общий энергосклад в расчёте на один электрон  $W / n_e$ ; 5 – константа

скорости ударной ионизации  $K_9$ ; Нормировочные значения  $X_0$ :  $\langle u \rangle_0 = 5 \text{ эВ}$ ;

$(K_7)_0 = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^3 / \text{сек}$ ;  $\Delta_0 = 100\%$ ;  $(W / n_e)_0 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ Вт / эл}$ ;  $(K_9)_0 = 10^{-13} \text{ см}^3 / \text{сек}$ .

Таким образом, в [12, 13] показано, что эффективность процесса образования и осаждения кварцевого стекла, в том числе, легированного фтором, зависит, в основном, от величины напряжённости электрического поля  $E$ , давления рабочего газа  $P$  (плотности частиц  $N$ ), и частоты электромагнитного поля  $\omega$ . Известно, что резонатор обладает частотной избирательностью по отношению к внешнему гармоническому воздействию: амплитуда его колебаний максимальна на резонансной частоте и уменьшается по мере удаления от него. Следовательно, использование плазмы резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления является оптимальным для

этих целей [10, 11, 15].

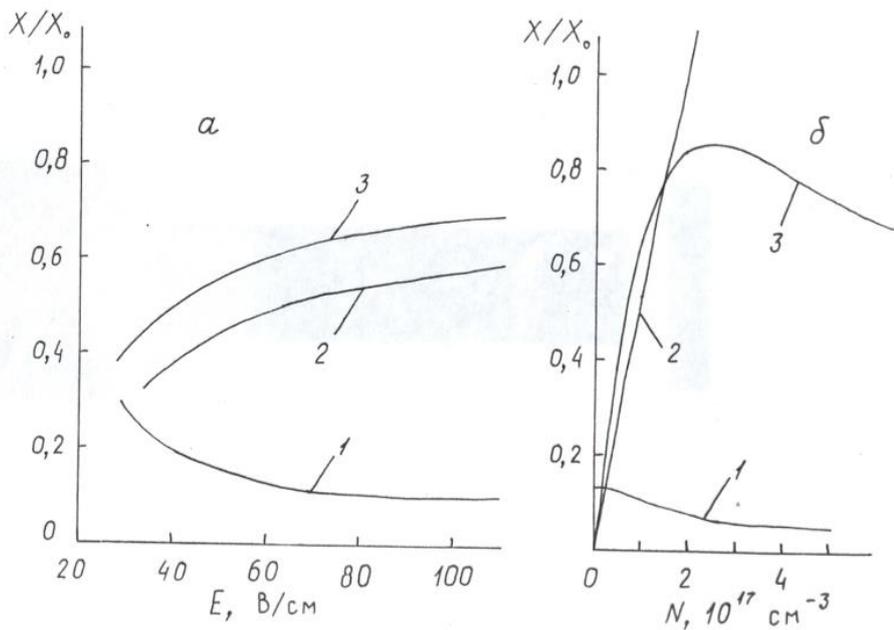


Рис. 2 Иллюстрация зависимостей от  $E$  и  $N$ , как на рис. 1.

1 – диэлектрическая проницаемость в расчёте на один электрон  $(\epsilon-1)/n_e$ ,

2 – проводимость в расчёте на один электрон  $\sigma / n_e$ ,

3 – частота упругих соударений  $y_y$ ,

Нормировочные значения  $X_0$ :  $((\epsilon-1)/n_e)_0 = 10^{-10} \text{ см}^3$ ;  $(\sigma / n_e)_0 = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Ом}$ ;  
 $y_y = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$

Исследования СВЧ-разряда пониженного давления состава  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  в диапазоне давлений 1 – 15 Торр, при температуре трубки (подложки) 1100 – 1200°С показали, что максимум осаждённого  $\text{SiO}_2$  оказывается “привязанным” ко входу газа в плазму СВЧ-разряда, а длина слоёв осаждённого  $\text{SiO}_2$  в основном составляет несколько сантиметров (2,5 – 3 см) и определяется давлением газа и мощностью СВЧ в плазме [12, 14, 23, 27, 28]. Это согласуется с профилем осаждения  $\text{SiO}_2$ , приведённым на рис. 3 [14], и с зависимостью от времени (мксек) концентраций  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Cl}$  (рис. 4) [27].

На Рис. 4 представлены концентрационные зависимости от времени для  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cl}$  [27].

Наиболее долгоживущими в плазме СВЧ-разряда являются такие компоненты, как  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cl}$  ( $\tau > 1$  мксек). Время реакции для тетрахлорида кремния составляет около  $10^{-4}$ сек, то есть,  $\text{SiCl}_4$ , попав в начало зоны СВЧ-

разряда, практически моментально распадается.

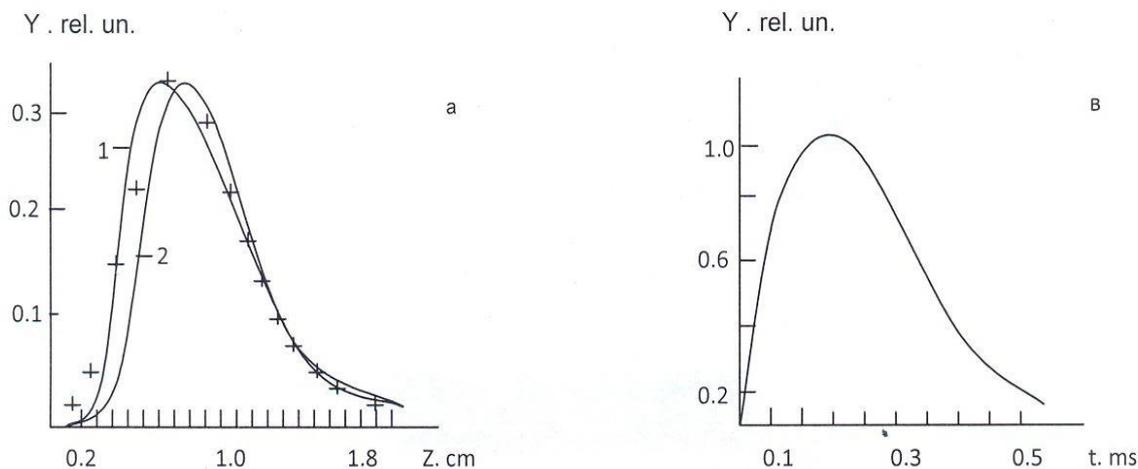


Рис. 3 Профиль осаждённого слоя из работы [14] (а) и относительная интенсивность излучения из работы [28] (б)  
 а): + - эксперимент, 1 – расчёт, 2 – расчёт [14].

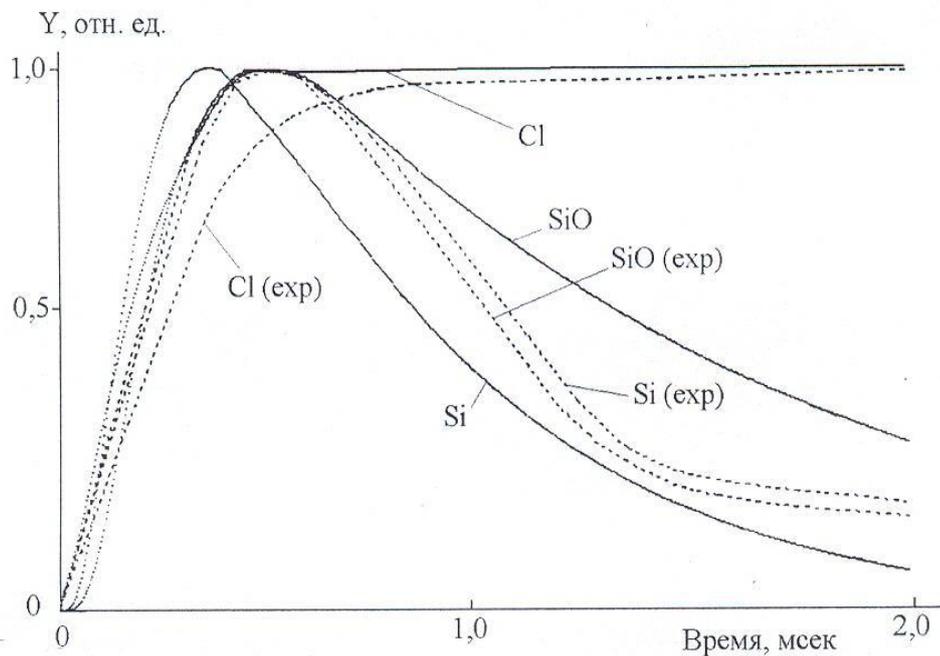


Рис.4 Концентрационные зависимости от времени для  $\text{SiO}_2$ , Si, Cl

Преобразование  $\text{SiCl}_4$  в SiO и Si и адсорбция их стенками кварцевой трубки в основном завершается на длине около 3 см СВЧ-разряда. Это подтверждается

измерениями интенсивности эмиссионной полосы SiO на длине волны 425 нм вдоль оси разряда [27].

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать важный вывод: в различных условиях возбуждения СВЧ-разряда пониженного давления, при диаметрах разрядных трубок от 0,6 до 1,8 см, и давлении рабочего газа ( $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$ ) в диапазоне 1 – 15 Торр, при СВЧ мощности от 5 Вт (при низких давлениях) до 600 – 800 Вт (при давлениях 1 – 15 Торр) процесс осаждения чистого кварцевого стекла в плазме состава  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  состоит из быстрой стадии ( $\tau < 5 \times 10^{-4}$  сек) наработки в объёме частиц, ответственных за рост плёнки, и более медленной – их диффузии к поверхности кварцевой трубки (стержня, пластины).

В таблице 1 приведён набор плазмохимических реакций, которые задают эволюцию компонент и составляют предполагаемую модель кинетики процесса осаждения  $\text{SiO}_2$  в плазме СВЧ-разряда пониженного давления [12, 14].

В основу модели положены следующие соображения.

1. Дефицит энергии запрещает непосредственное окисление  $\text{SiCl}_4$  и его высших радикалов. Поэтому начальным этапом химических преобразований должна быть диссоциация тетрахлорсилана.
2. Основной канал разложения  $\text{SiCl}_4$  – взаимодействие с электронами.
3. Разложение  $\text{SiCl}_4$  происходит через последовательный отрыв атомов хлора. Впервые это предположение введено в [24] из тех соображений, что на отрыв одного атома хлора электронным ударом требуется меньше энергии, чем на отрыв двух. Процесс разложения  $\text{SiCl}_4$  через диссоциативное прилипание следует той же закономерности – отрывается один атом хлора.
4. Следует учесть обратные реакции восстановления  $\text{SiCl}_x$ ,  $x=1 - 4$ . В [25] исследовались спектры разряда  $\text{SiCl}_4$  в Ar и были идентифицированы радикалы  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Cl}$ , концентрации которых устанавливаются в результате баланса прямых и обратных процессов. Как показали расчёты, обратные реакции играют малую роль в условиях, реализуемых в СВЧ-разрядах (при больших энергозатратах).

5. Основные частицы, участвующие в образовании плёнки на поверхности подложки – кварцевой трубки – SiO и Si, в режиме роста компактных слоёв стекла без образования сажи. Существует достаточно оснований для этого предположения:

a. Эти радикалы наблюдаются в оптических спектрах разряда, и профиль их убывания объясняется диффузией на стенку.

b. Линий SiO<sub>2</sub> в объёме не наблюдается.

c. Радикалы SiO в отличие от других имеют большую энергию связи (8 эВ). Частица – аналог не распадается в разряде CCl<sub>4</sub> [26], несмотря на большие значения E/N.

d. Независимость скорости осаждения от температуры подложки. Это означает, во-первых, что осаждающиеся частицы формируются в объёме, во-вторых, что идёт осаждение радикалов.

e. Не наблюдается изменения качества стекла вдоль профиля осаждения в статическом режиме (неизменность содержания хлора).

f. В отличие от работы [27], где SiO считается основной частицей, участвующей в росте плёнки, мы считаем, что атомы Si тоже участвуют в образовании плёнки, так как нет оснований отбросить их из рассмотрения. Частицы Si и SiO, достигшие стенки, исчезают из объёма, то есть, считается, что имеет место химическая абсорбция с коэффициентом 1 [12].

6. В первом приближении можно считать, что хлор в разряде находится в атомарном состоянии. Это следует из термодинамических расчётов [25], где показано, что при разложении SiCl<sub>4</sub> уже при T = 800K атомарный хлор преобладает над молекулярным, и стало быть, это заведомо так при T = 1300 – 1500 K. Если в разряде и образуются частицы ClO, ClO<sub>2</sub>, то они быстро распадаются из-за малых энергий связи, и потому не включены в модель.

7. Увеличению давления газа с целью увеличения производительности процесса препятствует гомогенное образование мелкодисперсной фазы и выпадение её в виде сажи на поверхность трубки. Представленные в таблице реакции не моделируют этот процесс. В этой связи, по-видимому, процесс

осаждения SiO<sub>2</sub> предпочтительнее вести в вертикальном варианте использования ОКТ (ПХР) в СВЧ плазмотроне (см. рис. 7).

Таблица 1

1. $\text{SiCl}_4 + e \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{Cl} + e$	Распад $\text{SiCl}_x$ , $x=1\div 4$
2. $\text{SiCl}_3 + e \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl} + e$	
3. $\text{SiCl}_2 + e \rightarrow \text{SiCl} + \text{Cl} + e$	
4. $\text{SiCl} + e \rightarrow \text{Si} + \text{Cl} + e$	
5. $\text{SiCl}_3 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{M}$	Обратные реакции
6. $\text{SiCl}_2 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{M}$	
7. $\text{SiCl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{M}$	
8. $\text{Si} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{SiCl} + \text{M}$	
9. $\text{SiCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{Cl} + \text{O}$	Образование в объеме частиц Si и SiO, участвующих в росте пленки.
10. $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$	
11. $\text{SiO} + e \rightarrow \text{Si} + \text{O} + e$	
12. $\text{SiCl} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{Cl}$	
13. $\text{SiO} \xrightarrow{D_2} \text{стенка}$	Диффузия на стенку и рост пленки
14. $\text{Si} \xrightarrow{D_1} \text{стенка}$	
15. $\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O} + e$	Кинетика кислорода
16. $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	
17. $\text{O} + \text{O} \xrightarrow{D} \text{стенка} \text{O}_2$	

M – означает третью частицу, либо стенку трубки;

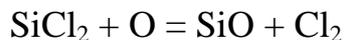
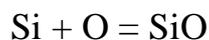
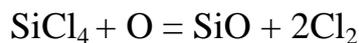
D, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> – коэффициенты диффузии частиц O, SiO, Si в молекулярном кислороде

При подборе скоростей реакций было установлено, что при концентрации электронов  $n_e = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  константа скорости диссоциации  $\text{SiCl}_4$

$$K_{\text{дисс}} > 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек} \quad [12, 14].$$

Модели процесса осаждения SiO<sub>2</sub> были предложены ранее в работах [12, 14, 28], оценка константы диссоциации сделана в [12]. В [28] за частицы,

ответственные за рост плёнки принимаются радикалы SiO, образование их в объёме моделируется четырьмя реакциями:



Из сравнения расчётных и экспериментальных данных получена оценка константы скорости диссоциации тетрахлорсилана в реакции с электронами полуэмпирическим методом [29].

Таковы исходные предпосылки и предполагаемый механизм процесса осаждения слоёв чистого кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда пониженного давления.

### **Оптимизация режима осаждения кварцевого стекла, легированного фтором в плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления**

В процессе исследований метода осаждения кварцевых слоёв, легированных фтором, с использованием конструкции СВЧ плазмотрона на волне  $H_{10}$ , было установлено, что оптимальное качество слоёв для фиксированной исходной частоты электромагнитных колебаний достигается положением КЗ поршня на конце волноводно-резонаторного СВЧ плазмотрона и подбором значений СВЧ мощности и рабочего давления газа состава  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{F}_8$  ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) в плазме СВЧ-разряда пониженного давления (фактор E/P). При этом следует учитывать три обстоятельства. Первое, как указывалось в [23], максимум осаждённого слоя, даже при низких E, всегда находится пи входе смеси в плазму. Это связано с высокой скоростью диссоциации  $\text{SiCl}_4$  и последующих реакций окисления радикалов. Вторым является то, что, по всей видимости, из-за низких констант скоростей диссоциации фторсодержащих соединений, образованных атомов фтора в плазме, ответственных за легирование слоёв кварцевого стекла, много меньше по сравнению с SiO, и их образование по времени задерживается, что приводит к значительному отрыву

SiO от F. Это характерно для дорезонансного режима горения СВЧ-разряда при малых уровнях СВЧ мощности, когда напряжённость поля  $E$  в плазме невысока. Третий факт, играющий важную роль в рассматриваемом явлении – поведение плотности электронов на входе в реакционную зону. Из [23] видно, что с увеличением СВЧ мощности объём плазмы возрастает, а нарастание  $n_e$  в граничной зоне разряда становится более пологим, так как плазма удлиняется в экранированную часть трубки, где  $E$  резко падает, при этом отрыв SiO от F увеличивается.

Чтобы получить максимальную эффективность легирования стекла фтором ( $NA > 0,3$ ), нужно положение максимума концентрации фтора приблизить к максимуму осаждения  $SiO_2$ , то есть, уменьшить время диссоциации фторсодержащего реагента. Следовательно,  $E$  и  $n_e$  должны быть достаточно высоки, и чем выше  $E$  и крутизна нарастания  $n_e$  в передней граничной зоне СВЧ-разряда, тем ближе максимум концентрации фтора приближается к максимуму SiO. Этого можно добиться, если плазма СВЧ-разряда создаётся в открытой (неэкранированной) части кварцевой трубы, расположенной на участке СВЧ плазмотрона, что характерно для резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления, обеспечивающего максимальное значение напряжённости электрического поля в плазме при минимальной входной СВЧ мощности.

При малых  $E$  фтор не успевает образовываться в заметном количестве. При максимальной напряжённости электрического поля в плазме резонансного локального разряда пониженного давления реализуются максимальные условия его образования. Начиная с критических значений СВЧ мощности, когда фронт плазмы становится более пологим, в связи с удлинением плазмы из активной зоны, в экранированную область плазмы, начинается процесс удаления друг от друга максимумов SiO и F (уход из резонанса). При этом появляется участок зоны осаждения, где поток SiO на стенку трубки уменьшается из-за ухода плазмы в экранированную область с низким  $E$ , а поток атомов фтора максимален в активной зоне плазмы, и при больших энерговкладах профили

распределения SiO и F, по тем же причинам, совсем отрываются друг от друга. При этом концентрация атомов фтора в стекле резко возрастает, что приводит к помутнению и травлению уже осаждённого стекла в активной зоне разряда.

Итак, поскольку скорости диссоциации  $\text{SiCl}_4$  и соединений, содержащих фтор, существенно различны, оптимизация процесса легирования и осаждения кварцевого стекла, легированного фтором, состоит прежде всего в согласовании продольных распределений частиц Si, SiO, ответственных за рост плёнки, с распределением атомарного фтора. Этого можно добиться прежде всего при высоком значении напряжённости электрического поля в плазме резонансного СВЧ-разряда пониженного давления, создаваемой СВЧ плазмотроном с укороченной ёмкостью в середине H-образного волновода на волне  $\text{H}_{10}$ , при оптимальном соотношении  $E/P$  и при определённом положении КЗ поршня на конце СВЧ плазмотрона.

### 3. Экспериментальная часть

СВЧ плазмохимическая установка и волноводно-резонаторный СВЧ плазмотрон на волне  $\text{H}_{10}$  для формирования фторсиликатных оптических структур планарных волноводов на кремниевых пластинах в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда описан в работах [22, 30, 31], где представлены результаты разработки лабораторной технологии получения высокоапертурных (NA около 0,3) волоконных световодов и планарных оптических волноводов (ПОВ) с кварцевой сердцевиной и фторсиликатной отражающей оболочкой газофазным осаждением в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления. Оптические фторсиликатные структуры формировались на кремниевых подложках (кварцевая труба, кремниевые пластины). Структурная схема установки, изображена на рис. 5. Схематическое изображение плазмотрона изображено на рис. 6, а его подробное устройство изображено на рис. 7.

Плазмохимический реактор (ПХР) 1 с кремниевыми подложками помещён в электрическую печь сопротивления 2 с температурой 1000 - 1100°С. Соосно с реактором в центре печи расположен СВЧ плазмотрон 3, соединённый

волноводным трактом с СВЧ генератором 4 (мощность 1,5 кВт, частота 2,45 ГГц). В волноводный тракт дополнительно встроены аттенюатор и ферритовый циркулятор (на схеме не показаны).

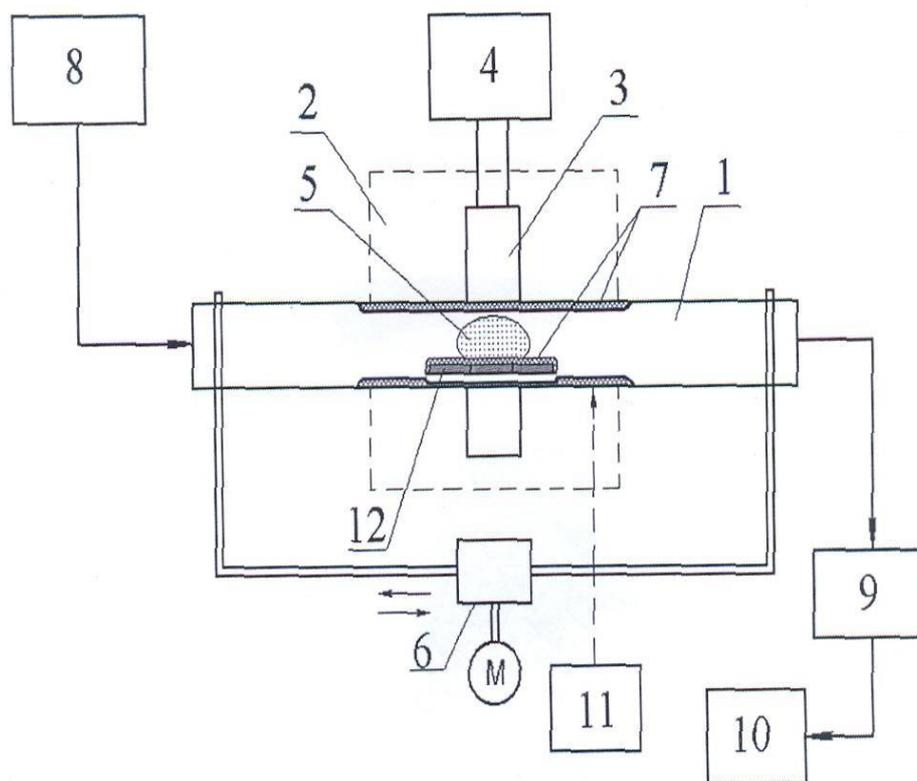


Рис. 5 Структурная схема установки СВЧ плазмохимического осаждения  
 1 – плазмохимический реактор, 2 – электрическая печь сопротивления,  
 3 – СВЧ плазмотрон, 4 – СВЧ генератор, 5 – СВЧ плазма, 6 – механизм перемещения, 7 – осаждаемый слой стекла, 8 – химблок с галогенидами, 9 – вакуумный насос, 10 – скруббер, 11 – ИК-пирометр, 12 – кремниевые пластины.

В реакторе, при воздействии СВЧ энергии на газовую среду, возбуждается объёмный стационарный разряд 5. С помощью механизма перемещения 6 ПХР совершает вдоль СВЧ-разряда возвратно-поступательные перемещения, в результате чего после каждого прохода на подложку осаждается тонкая прозрачная плёнка стекла толщиной 0,2 – 0,5 мкм. Осаждение слоя стекла 7 на подложки 12 происходит в результате гетерогенной плазмохимической реакции в СВЧ-разряде при взаимодействии плазмы с потоком парогазовой смеси (ПГС), поступающей от химического блока 8 с галогенидами. Продукты реакции откачиваются вакуумным насосом 9, использование которого

обеспечивает также поддержание заданного пониженного давления в реакторе. Нейтрализация продуктов плазмохимических реакций обеспечивается скруббером 10. Контроль за температурой стенки реактора в процессе осаждения производится ИК-пирометром 11. Вне волновода ОКТ окружена запредельным металлическим экраном.

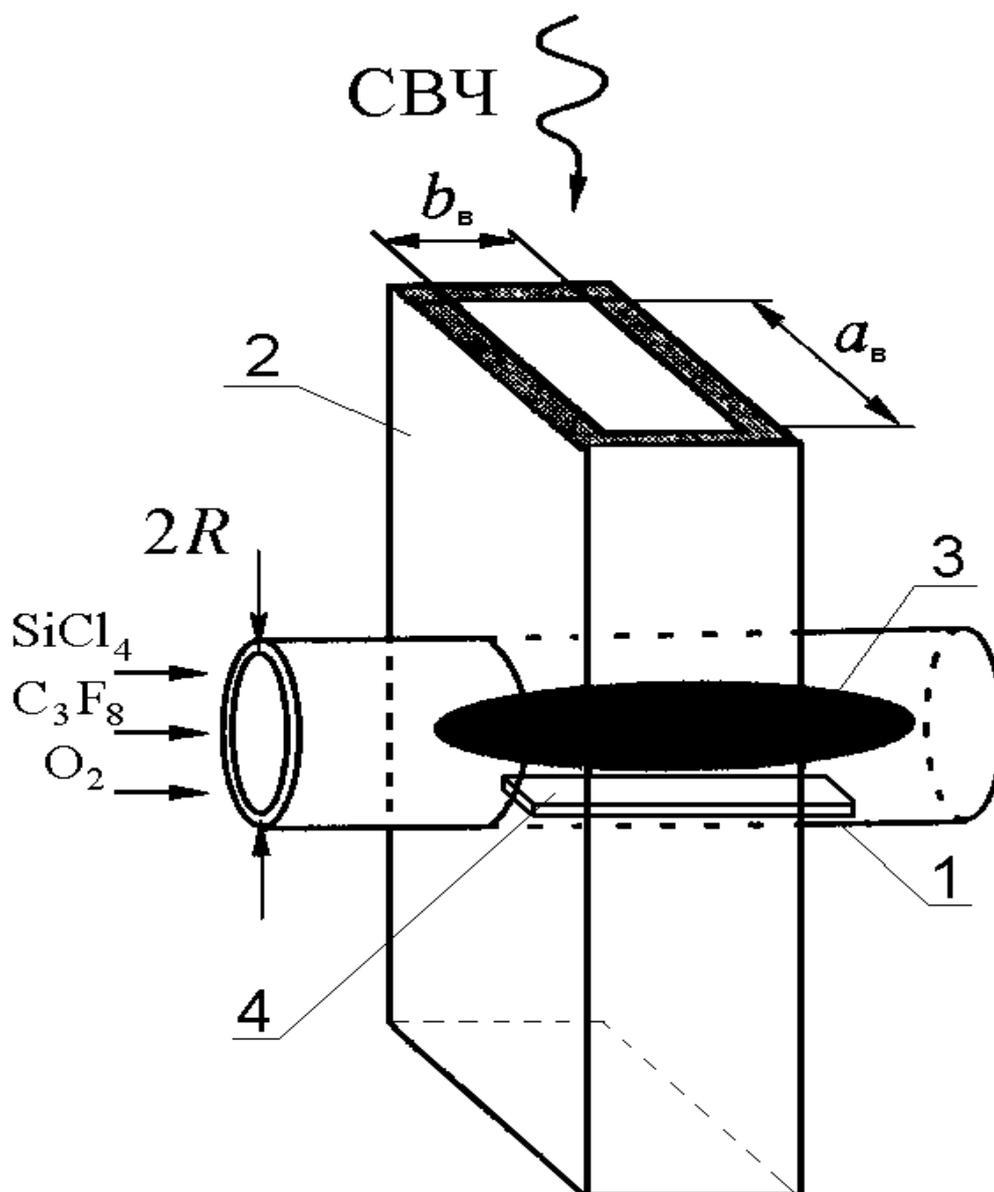


Рис. 6 Схема СВЧ плазматрона  
1 – опорная кварцевая труба, 2 – СВЧ волновод, 3 – СВЧ-разряд,  
4 – кремниевая пластина.

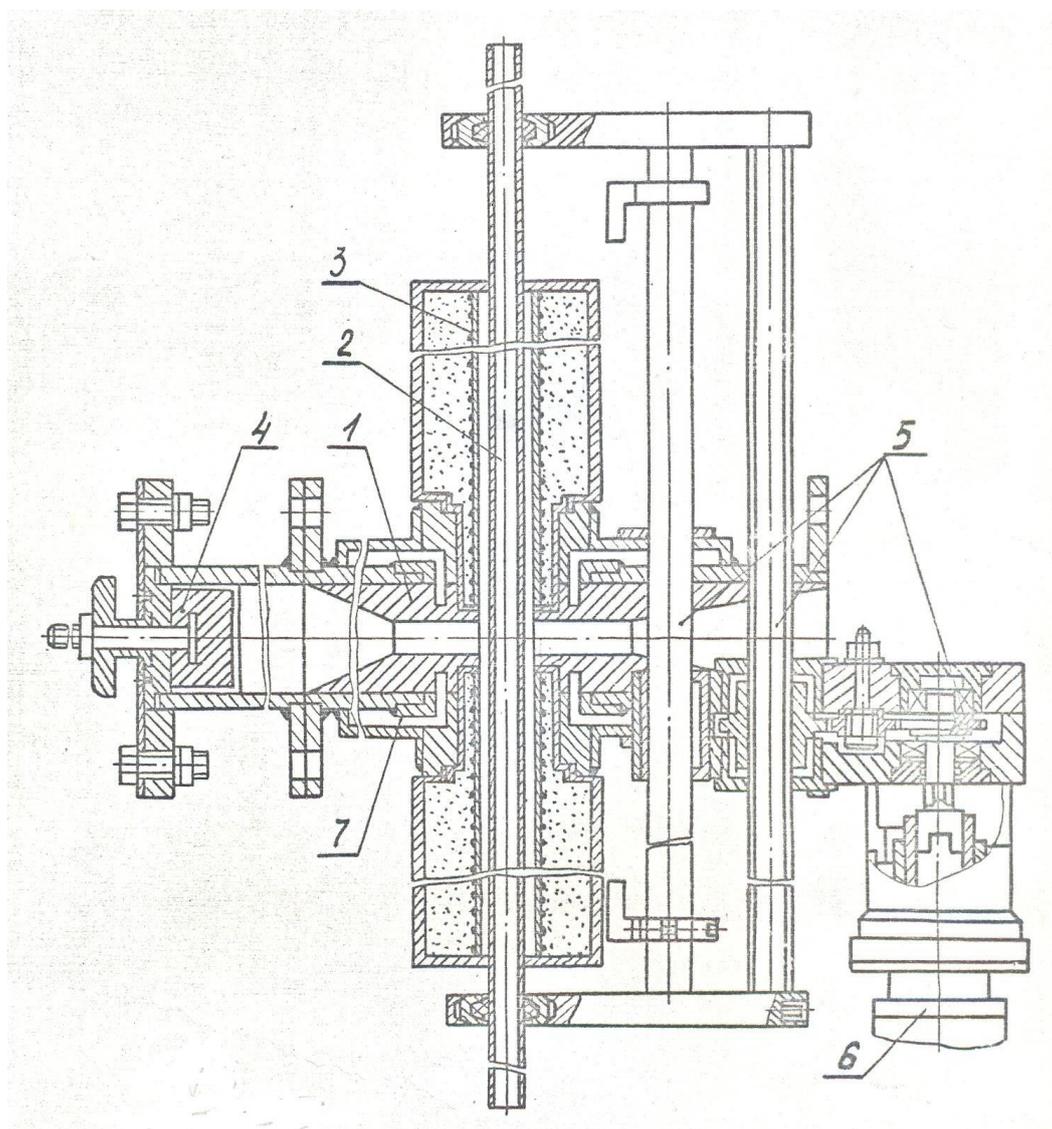


Рис. 7 СВЧ плазменное устройство

1 – Н-волновод, 2 – опорная кварцевая трубка, 3 – печь сопротивления, 4 – короткозамыкающий поршень, 5 – устройство перемещения, 6 – электродвигатель, 7 – камера охлаждения.

Для формирования оптических структур волноводов использовались СВЧ плазменные устройства, описанные в [30, 31]. СВЧ устройство рис.7 [30] представляет собой проходной призматический резонатор на виде колебаний  $H_{10n}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$  с укорачивающей Н-образной ёмкостью в середине волновода и с короткозамыкающим (КЗ) поршнем на конце. Вход и выход СВЧ плазмотрона согласованы с помощью чебышевских плавных переходов. Нормально к широкой стенке Н-образного волновода введена опорная кварцевая труба (ПХР).

Положение КЗ поршня, регулировка СВЧ мощности и давления (фактор  $E/P$ ) позволяют настраивать плазмотрон на резонансный локальный режим плазмы для обеспечения более высокой скорости процесса плазмохимического осаждения кварцевого и фторсиликатного стекла и повышения эффективности легирования его фтором.

Осаждение чистого и легированного фтором кварцевого стекла на кремниевые пластины производилось в опорной кварцевой трубе (ОКТ) диаметром  $20 \times 16$  и  $18 \times 14$  мм. Кремниевые пластины (поликристаллический кремний) шириной  $12 \div 14$  мм, длиной до 50 мм и толщиной 0,5 мм фиксировались внутри ОКТ.

Для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной оболочки необходимо добавление к исходной газовой смеси небольшого количества фторагента. Разряд во фторидах ( $SF_6$ ,  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ , и т. д.) интенсивно изучался в связи с широким применением в плазмохимическом травлении [32]. Для оптимизации процесса осаждения фторсиликатного стекла были апробированы различные фторагенты ( $C_2Cl_3F$ ,  $SF_6$  и т. д.).

Самым эффективным фторагентом оказался фреон-218 ( $C_3F_8$ ). Поэтому в этом цикле экспериментов с кремниевыми пластинами также был использован фреон-218.

Поскольку константа скорости диссоциации фторсодержащих реагентов ниже, чем у тетраоксида кремния, необходимо уменьшать время диссоциации фторагентов, увеличивая напряжённость электрического поля  $E$ . Максимальная напряжённость электрического поля и локальность плазмы СВЧ-разряда достигаются в резонансном режиме работы СВЧ плазмотрона пониженного давления при минимальном энергокладе СВЧ мощности (оптимальный фактор  $E/P$ ).

В процессе данной работы были исследованы различные режимы осаждения на кремниевые пластины тонких наноразмерных слоёв чистого кварцевого стекла и кварцевого стекла, легированного фтором. При этом

осаждение проводилось как на полированные пластины с нанесённым предварительно на них тонким слоем  $\text{SiO}_2$ , так и без него.

Исследования проводились, в основном, при использовании СВЧ мощности в пределах 600 – 800 Вт, и при рабочих давлениях парогазовой смеси 8 – 10 Торр. Плазмообразующим газом являлся кислород. Основные реагенты -  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{C}_3\text{F}_8$ . Расходы:  $\text{O}_2$  – 350 – 700  $\text{см}^3$  / мин,  $\text{O}_2$  на барбатёр с  $\text{SiCl}_4$  – 60 – 80  $\text{см}^3$  / мин и  $\text{C}_3\text{F}_8$  - 3 – 5  $\text{см}^3$  / мин. Температура ОКТ : 1050 - 1150°С.

Эксперименты показали, что в результате плазмохимической реакции на кремниевых подложках образуется прозрачная, твёрдая (устойчивая к механическому воздействию) плёнка многослойного фторированного кварцевого стекла толщиной 10 – 60 мкм. Скорость роста плёнок (по толщине слоя) находилась в пределах от 1 до 3 мкм / мин. Толщина плёнок определялась на микроскопе и интерферометрическим методом. Анализ полученных плёнок проводился также на Оже-электронном спектрометре Jamp-9510F компании JEOL.

На основании профилирования по глубине было определено, что концентрация атомов фтора плавно увеличивается и выходит на плато с концентрацией 2,5 ат. %. Стехиометрия плёнки в целом близка к составу  $\text{SiO}_2$  (Si – 32.5 ат. %, O – 65 ат. %, F – 2,5 ат. %). Каких-либо других атомов, кроме атомов кремния, кислорода и фтора обнаружено не было (отметим, что точность определения регистрируемых концентраций внедряемых атомов применяемым методом порядка 0,1 – 0,3 ат. %).

На рис.8 представлен снимок СЭМ скола пластины. Наблюдаемые на снимке чередующиеся тёмные и светлые полосы обусловлены особенностью действия установки, а именно наличием возвратно-поступательного перемещения опорной кварцевой трубы с несколько отличающимися скоростями прямого и обратного её хода. В результате этого меняется эффективность внедрения фтора в растущую плёнку.

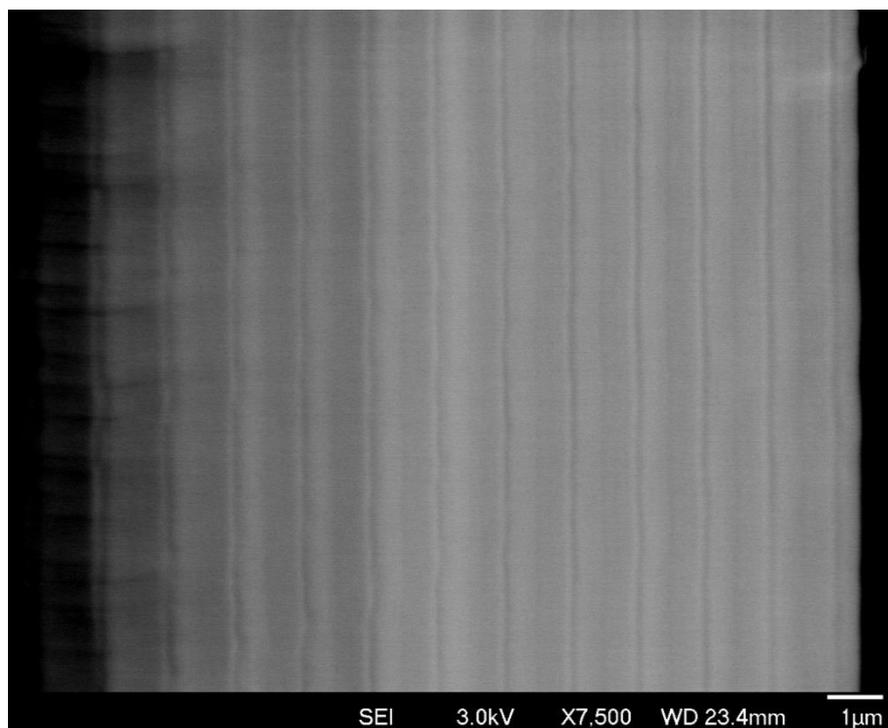


Рис.8 Снимок скола пластины с высоким разрешением, сделанный с помощью сканирующего электронного микроскопа. Вид сверху на торец.

Следует отметить, что осаждение плёнок чистого (без добавления фтора) кварцевого стекла толщиной около 50 мкм даже при достаточно высоких температурах подложки (1150 - 1200°С) сопровождается наличием большого числа трещин в плёнке. Это, по всей видимости, связано с большим различием в коэффициентах линейного термического расширения (КЛТР) чистого кварцевого стекла и кремния. У чистого кварцевого стекла очень низкий КЛТР ( $0.3 \times 10^{-6}$  К) в широком интервале температур (0 - 1700°С). Этим объясняется высокая стойкость кварцевого стекла к термическим ударам. Чистый кремний имеет существенно более высокий КЛТР, равный  $4.25 \times 10^{-6}$  К.

В завершение, представляет интерес провести сравнение методов PCVD и PECVD [21].

В работе [21] осаждение проводилось методом PECVD, где источником энергии является ВЧ генератор с частотой 13,5 МГц и мощностью до 700 Вт, что сопоставимо с используемой мощностью СВЧ в нашем случае. В описываемой работе процесс осуществляется окислением паров TEOS

(тетраэтилортосиликат) в кислородно-азотной атмосфере. При этом максимально достигнутая скорость осаждения плотных, прозрачных слоёв стекла высокой твёрдости равна приблизительно 100 нм/мин. При дальнейшем же повышении скорости процесса, осаждённые слои остаются прозрачными, но адгезия их ухудшается и они размягчаются. Поскольку исходным реагентом является углеродосодержащее вещество, то следы углерода наблюдаются и в осаждённых слоях стекла. Стехиометрия осаждаемых  $\text{SiO}_2$  при этом далека от идеальной: Si – 37,7 ат. %, O – 62 ат. %, C – 0,3 ат. %. Стехиометрия же слоёв кварцевого стекла, легированного фтором, полученного методом PCVD на кремниевых пластинах, предпочтительнее: (Si – 32,5 ат. %, O – 65 ат. %, F – 2,5 ат. %).

Используемый в [21] реагент TEOS содержит водород, что, по нашему мнению, и является источником высоких оптических потерь. Хорошо известно, что фтор в процессе PCVD при повышенном давлении весьма эффективно связывает и удаляет водород. Поэтому ни углерода, ни водорода в осаждённых нами слоях нет.

Итак, в отличие от слоёв кварцевого стекла, осаждённых в плазме ВЧ-разряда пониженного давления, с использованием паров TEOS, слои осаждаемого кварцевого стекла, в том числе, легированного фтором, методом PCVD в плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления получают значительно лучшего качества (лучшая стехиометрия, высокая микротвёрдость). О значительно более высокой скорости осаждения уже упоминалось выше, а высокий уровень легирования фтором пока недостижим никаким другим методом.

#### 4. Заключение

1. Показано, что неизотермическая плазма резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления является эффективным инструментом формирования на кремниевой подложке плёнок как чистой двуокиси кремния, так и легированной фтором. Не наблюдается наличия трещин в плёнках, легированных фтором даже при значительных их толщинах (20 – 60 мкм). При

этом плавное контролируемое снижение показателя преломления до значений 1,40 – 1,43 по сравнению с показателем преломления чистого кварцевого стекла (1,456) позволит в более широких пределах изменять свойства разрабатываемых ИОВ (толщины сердцевины и оболочки, концентрационный профиль, и. т. д.).

2. Применение метода PCVD позволяет достигнуть лучшей безпримесной стехиометрии при образовании плёнок  $\text{SiO}_2$ , чем другими известными методами.

3. Достигнуты высокие скорости осаждения кварцевого и фторсиликатного стекла на кремниевые подложки (более 1 мкм/ мин), что может резко повысить производительность технологии формирования ИОВ на кремниевых подложках при сохранении высокого уровня легирования стекла фтором ( $NA = 0,3$ ).

4. Для формирования оптических структур ПОВ и ИОВ на кремниевых пластинах большой площади (диаметром 100 мм и более) необходимо разработать новую конструкцию СВЧ плазмотрона и методику плазмохимического осаждения.

### Литература

1. Житковский В.Д., Ключник Н.Т., Яковлев М.Я. «Многополюсные разветвители на основе слоевых структур из стекла для волоконно-оптических информационных систем». // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2002. № 1–2. С.68–73.
2. Ключник Н.Т., Гурьянов А.В., Белянин В.Ф. и др. «Формирование оптической волноводной структуры, включающей область из нанокompозитного материала». // Нанотехнологии и фотонные кристаллы. Материалы I Межрегионального семинара. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2003. С.50–59.
3. Meint K. Smit, Cor van Dam “PHASAR-Based WDM-Devices: Principles, Design and Applications” // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics,

Vol. 2, No. 2, June 1996, pp 236-250

4. Гончаров А. А., Кузмин С. В., Светиков В. В., Свидзинский К. К., Сычугов В. А., Трусков Н. В., «Интегрально-оптический демультиплексор на основе волноводной структуры  $\text{SiO}_2\text{-SiON}$ », // *Квантовая электроника*, V.35, No12 (2005), 1163–1166 [*Quantum Electron.*, V.35, No12 (2005), 1163–1166]
5. J. Xie, L. Zhou, R. Li, J. Wang, J. Chen “Seven bit reconfigurable optical true time delay line based on silicon integration” // *Opt. Express* 22, 22707-22715 (2014).
6. J. Xie, L. Zhou, R. Li, J. Wang, L. Lu, K. Wu, J. Chen “Continuously tunable ultra-thin silicon waveguide optical delay line” *Optica*, V.4, №5, May 2017, 507-515
7. Берикашвили В. Ш., Григорьянц В. В., Шилов И. П. и др. «СВЧ плазмохимическое осаждение планарных волноводных структур на основе кварцевого стекла» // *Ж. Микросистемная Техника (МСТ)* 2004, №8, с. 28 – 33.
8. Шилов И. П., Кочмарёв Л. Ю., Ключник Н. Т., Яковлев М. Я., «Планарные волноводы градиентного типа на основе наноразмерных слоёв кварцевого стекла, полученные в микроволновой плазме пониженного давления». // *Известия Высших учебных заведений. Ж. Материалы Электронной Техники* №4. 2012, с. 59 – 64.
9. Шилов И. П., Берикашвили В. Ш., Григорьянц В. В., Кочмарёв Л. Ю., Ключник Н. Т., Яковлев М. Я. «Многоканальные оптические разветвители на основе планарных многомодовых световодов из кварцевого стекла» // *Радиотехника и Электроника*, 2008, Т. 53, №8, с. 1017 – 1022.
10. Блинов Л.М., Гуляев Ю.В., Черепенин В.А., Герасименко А.П. «Резонансные неравновесные СВЧ плазмохимические системы в технологии синтеза специальных кварцевых волоконных световодов» // *Журнал радиоэлектроники [‘электронный журнал]*, 2014, № 12, URL: <http://jre.cplire.ru/jre/dec14/4/text.pdf>
11. Блинов Л.М., Гуляев Ю.В., Черепенин В.А., Герасименко А.П. «Резонансные неравновесные СВЧ плазмохимические системы и методы синтеза специальных кварцевых волоконных световодов». // *Электромагнитные волны и электронные системы*, 2016 №2 с. 33 – 55.

12. Александров Д. И. «Модель газофазных процессов в СВЧ-разряде пониженного давления  $O_2/SiCl_4/SF_6$  при осаждении слоёв  $SiO_2$ » // Диссертация на соискание учёной степени к. ф. м. н. , Москва, 1987
13. Александров Д. И., Блинов Л. М., Дианов Е. М., Лебедев Ю. А. «Влияние различных типов соударений на энергетическое распределение электронов в плазме пониженного давления: Ar,  $O_2$ » // Физика плазмы, 1986, т.12, №8. с.1008 – 1012
14. Babenko V. A., Blinov L. M., Volodko V. V., Kaganov L. L., Ragavski A. A., Solomatin A. V. “Plasma-chemical process modeling in fiber waveguide technology” // Sov. Lightwave Commun. 1992, №2, p. 199 – 2012.
15. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ I, II // М: Высшая школа 1970.
16. Дианов Е. М., Корниенко Л.С., Никитин Е. П., Рыбалтовский А.О., Сулимов В.Б., Чернов В.П. «Радиационно оптические свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла» // Квантовая электроника. 1983 г №3, т. 10, сс. 473 – 496.
17. Белов А. Н., Блинов Л.М., Володько В.В., Гурьянов А.М., Девярых Г.Г. Дианов Е.М., Долгов А.П., Неустроев В.Б., Прохоров А.М. «Кварцевый волоконный световод с оболочкой, легированной фтором, и сердцевиной из чистого кварцевого стекла». // Квантовая электроника. 1985г. №3. т. 12, с. 634 – 636.
18. Блинов Л. М., Володько В. В., Соломатин А. М., Фирсов В. М. «Влияние состава световодов на радиационную устойчивость» // Электронная техника, 1990 г, серия 6, №2.
19. Долгов И.И., Иванов Г.Н., Чаморовский Ю.К., Яковлев М.Я. «Радиационностойкие одномодовые оптические волокна с кварцевой сердцевиной» // Фотон-экспресс, ФЭ (Москва). 2005, №6 (46), с. 4 – 10.
20. Томашук А. Л., Голант К. М., Забежайлов М. О. «Разработка волоконных световодов для применения при повышенном уровне радиации» // Волоконно-оптические технологии, материалы и устройства 2001, №4, с. 52 – 65.

21. Zarchi M., Sangari M. Z., Ahangarani S, “Characterisation of the SiO<sub>2</sub> film deposited by using plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) with TEOS / N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>”. // Metall. Mater. Eng. Vol. 9, 2013, p. 287 – 293.
22. Блинов Л.М., Герасименко А.П., Гуляев Ю.В., Долгов А.П., Кочмарев Л.Ю., Шилов И.П. «Высокоапертурные оптические структуры волноводов на основе кварцевого стекла, легированного фтором, формируемые в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления» // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2016. №1. URL: <http://jre.cplire.ru/jre/jan16/18/text.pdf>
23. Блинов Л. М., Володько В. В., Каганов Л. И., Ражавский А. А. «Получение легированных фтором слоёв кварцевого стекла в СВЧ-разряде пониженного давления» //Письма в ЖЭТФ 1991, т. 17, с. 87 – 92
24. а) Вурзель Ф.Б., Полак Л. С., Щипачёв В. С. «Термическое разложение тетрахлорсилана в условиях адиабатического сжатия и в плазменной струе» //Химия высоких энергий, 1967, т.1, №3, с.268 – 274  
 б) Vursel F. B., Polak L. S., “Reaction under Plasma Condition” //M. Venagopalan ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, V.11, Chapter 16.
25. Rowe Michael D. “Emission spectroscopy of the plasma decomposition of silicon tetrachloride” //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988 84 (2) p. 191 – 197.
26. Кравченко Ю. С. И др. «Кинетика образования и гибели атомов и молекул хлора и хлоруглеродных радикалов в тлеющем разряде в тетрахлорметане». // Химия высоких энергий, 1989, т.23, с. 444 – 449.
27. Bauch et al, “Chemical Vapour Deposition in Microwave Produced Plasma for fiber Preform” //J. Optical Communications, 1987, V.8, №4, p.130 – 135.
28. Weiling F. “A model for the plasma-activated chemical vapour deposition process” //J. Appl. Phys. 1985, v/17, №96 з. 4441 – 4446.
29. Словецкий Д. И. «Механизмы химических реакций в неравновесной плазме» // Москва, “Наука” 1980, 313 с.

30. Блинов Л. М., Заморёнов А. Т., Кирсанов А. В., Лысов Г.В., Петров Е.А. «Установка для СВЧ плазменной обработки» // Авт. свид. СССР №876039, 29.02.80.
31. Бабенко В.А., Кочмарёв Л.Ю., Шилов И.П. «Устройство для изготовления оптических волноводов» // Патент на полезную модель №7428 от 10.07.2008.
32. Дикарев Ю. И., Сыноров В. Ф., Толстых Б. Л. «Плазмохимическое травление в технологии ИС». // Зарубежная электронная техника, 1978, №2 с. 22 – 27.

**Для цитирования:**

Л. М. Блинов, А. П. Герасименко, Ю. В. Гуляев, А. П. Долгов, Л. Ю. Кочмарев, В. А. Черепенин, И. П. Шилов. Многослойное осаждение кварцевого и фторсиликатного стекла на кремниевые пластины в плазме резонансного локального СВЧ разряда пониженного давления. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 6. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jun18/11/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2018.6.11