

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

ниобата лития для создания интегрально-оптических модуляторов с гребенчатыми волноводами

М.Белокрылов, м.н.с. Пермского ФИЦ Уральского
отделения РАН, аспирант ПГНИУ / belokrylovme@gmail.com,

А.Козлов, аспирант ПГНИУ,

Ю.Константинов, к.т.н., заведующий лабораторией фотоники
Пермского ФИЦ УрО РАН

УДК 533.924, DOI: 10.22184/2070-8963.2021.100.8.62.67

Работа посвящена исследованию особенностей травления поверхности ниобата лития во фтор-содержащей плазме с повышенным расходом гексафторида серы и аргона без использования принудительного термостатирования подложкодержателя на установке ЭТНА-100-ПТ-1 с целью разработки технологии создания гребенчатых волноводов и других поверхностных структур. Измерена скорость травления. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучена структура протравленной поверхности и сколотый торец образца. Достигнуты высокие скорости травления приповерхностного слоя: от 250 до 950 нм/мин.

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития, благодаря своим уникальным физическим свойствам широко используется в фотонике, функциональной электронике и микросистемной технике [1–3]. В частности, интегрально-оптические схемы на основе ниобата лития широко применяются в оборудовании волоконно-оптических систем передачи (ВОСП) в качестве модуляторов излучения, оптических переключателей и элементов систем спектрального уплотнения [4].

Методы создания диффузных волноводов в ниобате лития широко изучены, однако в последнее время все больший интерес вызывает задача создания на поверхности ниобата лития разнообразных гребенчатых волноводов с высокой контрастностью и тонких пленок в рамках технологии "ниобат лития на изоляторе" [5]. Разработка технологии создания гребенчатых волноводов на ниобате лития позволит улучшить характеристики модуляторов излучения для ВОСП, а также расширить области его применения разработкой

интегрально-оптических эрбиевых усилителей и устройств терагерцовой оптики [6].

Кроме того, применение ниобата лития может быть значительно расширено областью микрофлюидики и созданием полноценных лабораторий на чипе, которые подразумевают интеграцию микрофлюидных каналов, оптических волноводов и оптоэлектронных устройств на одном микрочипе [7]. Потенциал использования ниобата лития в микрофлюидных технологиях обусловлен его обширным применением в задачах интегральной оптики, возможностью создания на его поверхности микрофлюидных насосов с помощью технологии генерации поверхностных акустических волн, а также его высокой биологической и химической стойкостью.

Основной трудностью создания гребенчатых волноводов и других микрорельефных структур на ниобате лития является задача его размерной обработки, ввиду его высокой химической стойкости, механической твердости и хрупкости.

Одним из перспективных методов создания микрорельефа на поверхности ниобата лития является плазмохимическое травление во фторсодержащей газоразрядной плазме. В литературе описаны попытки травления ниобата лития в разрядах CF_4 [8], CHF_3 [9], C_3F_8 [10] и SF_6 [11], а также их смесях с Ar и O_2 . Однако стабильного получения глубоких микроструктур (~100 мкм) с высоким аспектным соотношением, низкой шероховатостью поверхности и достаточной скоростью травления до сих пор не достигнуто. Помимо этого, результаты травления, полученные научными группами на различных установках и технологических процессах, разных кристаллографических срезах кристалла от различных производителей зачастую невозможно повторить ввиду очень большого списка факторов влияния.

Целью настоящей работы является дополнение экспериментального опыта в задаче плазмохимического травления ниобата лития с применением установки ЭТНА-100-ПТ-1, в частности, изучением травления Y-среза ниобата лития в газовой смеси SF_6 и Ar с повышенным объемным расходом и одновременным применением двух источников плазмы. В качестве последних были взяты источники индуктивно связанной плазмы (ИСП) и трансформаторно связанной плазмы (ТСП).

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на установке ЭТНА-100-ПТ-1, оснащенной двумя источниками

Таблица 1. Параметры травления

Параметр	Значение	Единицы измерения
Мощность индуктивно связанной плазмы, $W_{\text{исп}}$	500	Вт
Мощность трансформаторно связанной плазмы, $W_{\text{тсп}}$	200	Вт
Время одного шага травления, t	10	мин
Давление в камере, p	2	Па
Объемный расход газа SF_6	20	мл/мин
Объемный расход газа Ar	10	мл/мин

плазменного разряда с возможностью их одновременного использования. В качестве образца использовался Y-срез кристалла ниобата лития размерами $2 \times 1,5$ см, вырезанный дисковой пилой из вейфера промышленного производства. Травление осуществлялось с одновременным использованием источников плазмы ТСП и ИСП в смеси газов SF_6 и Ar . Хотя в большинстве работ отмечено, что скорость травления сильно зависит от температуры, устанавливаемой на подложке образца [12], термостатирование подложкодержателя не производилось ввиду того, что повышение температуры образца приводит к снижению анизотропии травления [12].

Предварительные эксперименты с объемным расходом газов, равным $\text{SF}_6 = 50$ мг/мл, $\text{Ar} = 50$ мг/мл, и суммарным давлением в 10 Па показали, что в течение 30 мин вытравливался слой толщиной не более 500 нм. Это косвенно подтверждает тот факт, что при относительно высоком давлении (более 5 Па) длины свободного пробега химически активных частиц недостаточно для достижения поверхности образца.

Таблица 2. Измерение массы образца и оценка толщины удаленного слоя. Эксперимент № 1

Масса исходного образца, г	Масса образца после травления и удаления слоя LiF	Изменение массы, г	Толщина стравленного слоя, мкм	Скорость травления, нм/мин
0,70870	0,69580	0,012900	9,3478	934,78

Для проведения целевого эксперимента были выбраны параметры травления, указанные в табл.1.

Особенностями эксперимента являлись повышенные объемные расходы газов SF_6 и Ar при сохранении относительно низкого давления в реакционной камере и одновременное использование двух источников плазмы. Отдельно стоит отметить, что на первом этапе травления между подложкодержателем и исследуемым образцом помещалась пластина из ниобата лития, которая, по мнению авторов, обеспечивала уменьшение температурного градиента и способствовала более равномерному распределению плазмы внутри камеры.

Целевой эксперимент по определению скорости травления проводился в несколько этапов:

1. Чистка образца в аргоновой плазме в течение 1 мин с целью удаления органических следов, загрязняющих образец.
2. Взвешивание образца на аналитических весах CASCAUW 200D для определения начальной массы образца m_0 .
3. Травление образца в течение 10 мин с объемным расходом газов $SF_6=20$ мг/мл, $Ar = 10$ мг/мл и давлением, равным 2 Па.
4. Очистка образца в 40%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 30 с с целью удаления нелетучего соединения LiF, образующегося в результате взаимодействия гексафторида серы с поверхностью образца [11, 12].
5. Повторное взвешивание образца и определение удаленной травлением массы образца.
6. Повторное травление образца в течение 10 мин с объемным расходом газов $SF_6=20$ мг/мл, $Ar = 10$ мг/мл и давлением, равным 2 Па.
7. Очистка образца в 40%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 30 с.
8. Взвешивание образца и определение удаленной массы.

Поверхность и сколотый торец протравленного образца и аналогичного образца, вырезанного из того же вейфера, исследуются на электронном микроскопе и приставке для энергодисперсионного анализа, с целью определения структуры травления и наличия в составе поверхности соединений фтора.

Интерес в исследовании сколотого торца образца вызван тем, что в работе [13] продемонстрировано наличие дефектного приповерхностного слоя, наличие и особенности структуры которого могут напрямую влиять на результаты травления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первой итерации травления достигнута высокая скорость травления поверхностного слоя кристалла даже в отсутствие принудительного нагрева подложкодержателя, которая составила ~930 нм/мин (см. табл.2).

Оценка толщины протравленного слоя h производилась путем простого пересчета массы образца в объем параллелепипеда, удаленного вследствие плазменного травления:

$$h = \frac{\Delta m}{\rho S},$$

где: Δm – изменение массы образца,
 ρ – плотность ниобата лития, равная $4,6 \text{ г/см}^3$,
 S – площадь поверхности образца.

Для простоты оценки предполагалось, что глубина травления одинакова в центре и у краев образца.

Отдельно стоит отметить, что все эксперименты проводились в помещениях класса чистоты 7 ИСО. Измерение массы образца на каждом этапе проводилось несколько раз, погрешность измерений не превышала $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Верхняя плоскость образца после первого этапа травления была покрыта светло-бурым слоем, аналогичным описанному в работах [11, 12], который

Таблица 3. Измерение массы образца и оценка толщины удаленного слоя. Эксперимент № 2

Масса образца после первого шага, г	Масса образца после травления и удаления слоя LiF	Изменение массы, г	Толщина стравленного слоя, мкм	Скорость травления, нм/мин
0,69580	0,69222	0,00358	2,5990	259,90

легко удалялся салфеткой. Поверхность под этим слоем была матово-белого цвета, что свидетельствовало об успешном проведении процесса травления. Поверхность образца вблизи краев (примерно 0,5 мм от каждого края) более матовая, что свидетельствует о том, что образец травится вблизи краев несколько быстрее, чем в центре. Исследование на оптическом микроскопе показало, что перепад высоты образца после травления от края к центру составил не более 1 мкм. Нижняя поверхность образца осталась глянцевой. Отметим, что после первого этапа травления пластина из ниобата лития, помещенная между подложкодержателем и образцом, разрушилась в результате температурного градиента, таким образом, второй этап травления проводился без нее.

На втором шаге цикл травления повторялся без изменения параметров, за исключением наличия подложки в камере. Результаты измерения удаленной массы ниобата лития приведены в табл.3.

Обратим внимание, что на втором этапе травления скорость процесса снизилась почти в четыре раза, однако осталась все еще достаточно высокой. Авторы полагают, что такое значительное изменение скорости травления может быть вызвано двумя факторами.

Во-первых, влиянием дефектного приповерхностного слоя, присутствующего в промышленных вейферах [13]. Предполагается, что на первом этапе травления дефектный слой был удален с повышенной скоростью, а далее менее поврежденная поверхность травилась с пониженной скоростью.

Во-вторых, влиянием наличия подложки из ниобата лития в реакционной камере. Однако механизм ускорения реакции, если он имел место, остается невыясненным и требует отдельных исследований.

Для проверки этой гипотезы, на следующем этапе с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были изучены торцы свежих

сколов образцов: исходного вейфера и протравленного образца (см. рис.1).

На изображении сколотого торца исходного образца наблюдается присутствие дефектного слоя (рис.1а), описанного в работе [13], толщиной порядка 20 мкм. После травления толщина дефектного слоя значительно уменьшилась – примерно на 10 мкм (рис.2б), что удовлетворительно соотносится с результатами измерения удаленной массы вещества. Также отметим, что излом приповерхностного слоя раковистый и выглядит значительно более контрастно. Этот эффект свидетельствует о повышении дефектности приповерхностного слоя и возможном выходе большего числа дислокаций на поверхности кристалла, вследствие чего металл, напыляемый перед электронно-микроскопическим исследованием любых диэлектриков, концентрируется на этих дефектах и увеличивает проводимость. Следствие этого – контраст изображения. Тем не менее, полного удаления дефектного слоя не произошло.

Таким образом, гипотеза о том, что на первом этапе травления был удален дефектный слой, а далее скорость процесса травления неповрежденного слоя оказалась ниже, не подтвердилась. Однако это не означает, что механизм замедления реакции не связан с неоднородностью кристаллической пластины по глубине. Возможно, что часть дефектного слоя, близлежащая к поверхности, имеет другую тонкую структуру, что критически влияет на скорость ее травления. Для детального понимания влияния структуры поверхностного слоя ниобата лития на скорость его плазмохимического травления необходимо проводить дополнительные исследования.

Помимо торцов, с помощью СЭМ также изучались поверхности протравленного образца и аналогичного образца из того же вейфера (см. рис.2).

По снимкам, сделанным с помощью СЭМ, видно, что поверхность исходного образца не проявляет никакой микроструктуры и достаточно гладкая на масштабах в единицы микрометров.

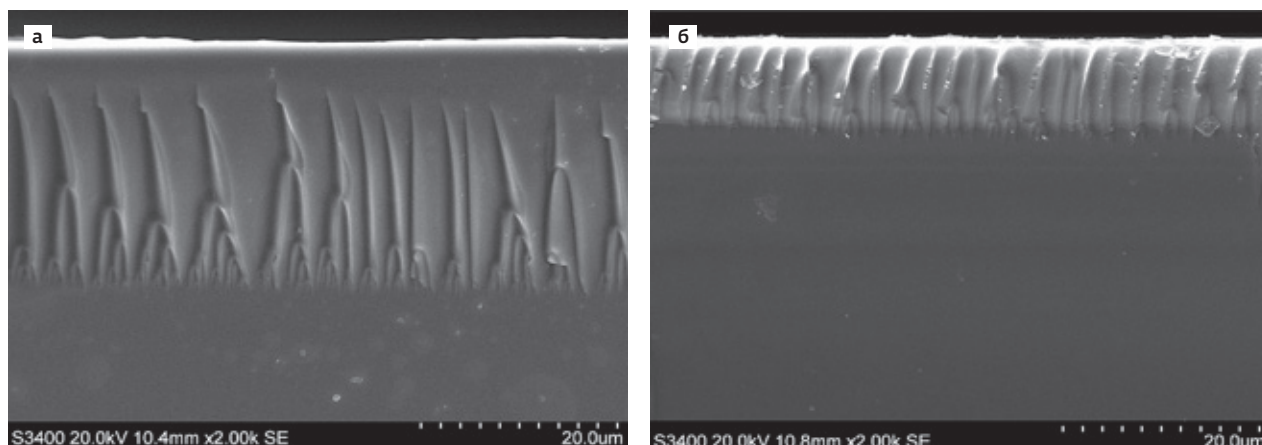


Рис.1. СЭМ-изображения сколотых торцов образцов: а – исходный, б – образец после плазмохимического травления

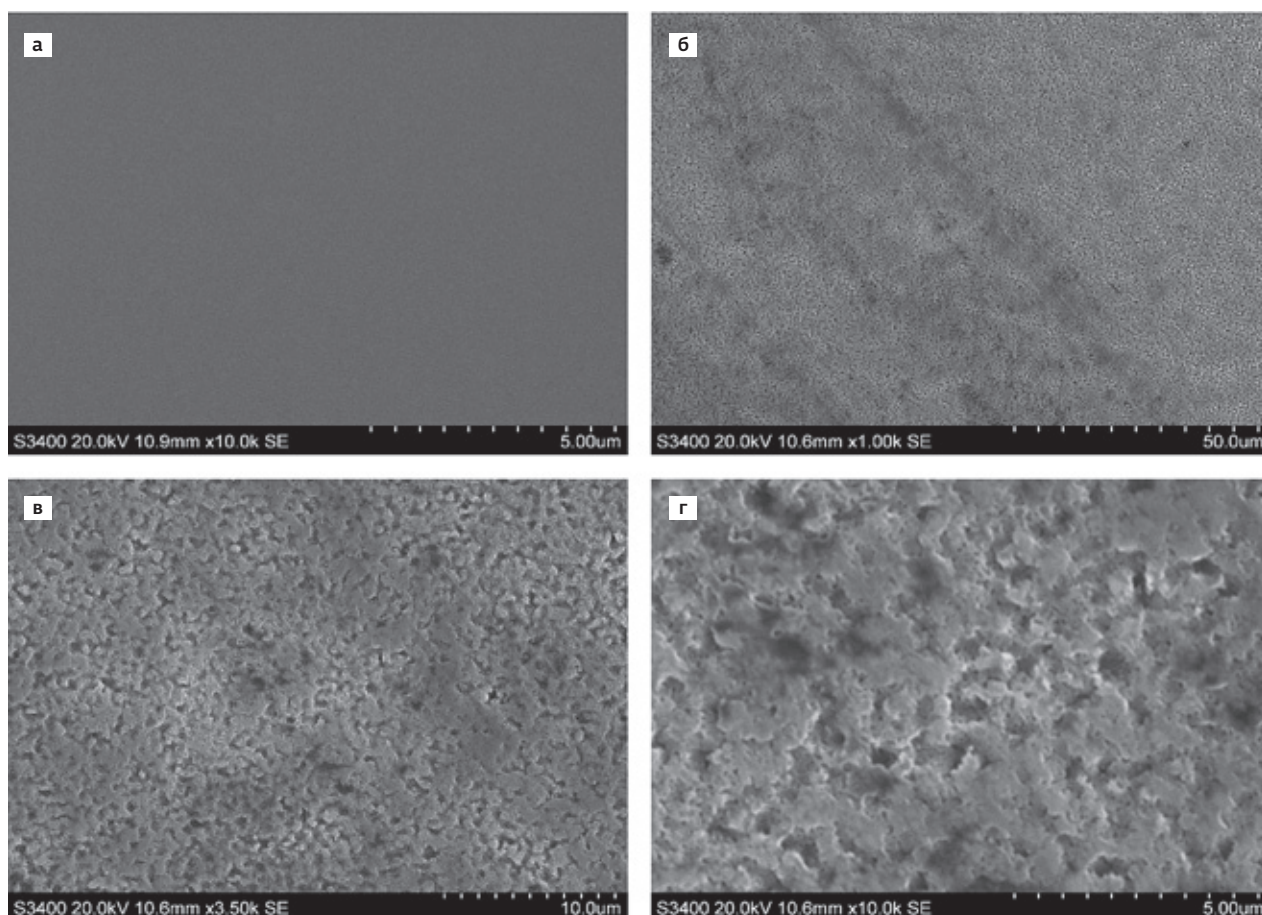


Рис.2. СЭМ-фото поверхности до и после плазмохимической обработки: а – исходного образца ($\times 10000$), б – образца после двух шагов травления ($\times 1000$), в – образца после двух шагов травления ($\times 3500$), г – образца после двух шагов травления ($\times 10000$)

Поверхность же протравленного образца испещрена дефектами травления, причем эти дефекты объединены в кластеры и присутствуют на всей поверхности, что подтверждает переход процесса в активную фазу травления.

Далее разные участки поверхности были проанализированы с помощью энергодисперсионного анализа на предмет содержания соединений фтора вблизи поверхности. Присутствия значимого количества фтора обнаружено не было, из этого следует, что обработка образцов в 40%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 30 с после плазмохимического травления позволила полностью удалить нелетучие соединения фтора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И НАПРАВЛЕНИЯ БУДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате исследования продемонстрирована возможность достижения высоких (до 950 нм/мин) скоростей травления ниобата лития во фторсодержащей плазме с повышенным расходом плазмообразующих газов без принудительного термостатирования образца. С помощью сканирующей электронной микроскопии продемонстрированы структурные изменения поверхности: кластеризация поверхностных очагов травления, свидетельствующая о равномерности травления в макромасштабе, изменение толщины и структуры приповерхностного дефектного слоя, говорящие о возможности его полного удаления плазмохимическим методом.

Полученные результаты подтверждают перспективность исследований в области плазмохимической обработки ниобата лития и могут быть использованы для создания рельефа на поверхности ниобата лития, например, гребенчатых волноводов, микродисковых резонаторов и микрофлюидных каналов.

В дальнейшем авторы планируют проведение экспериментов для набора статистически значимых результатов, а также отдельное исследование влияния различных факторов на скорость и качество травления поверхности. В частности, влияния расположения пластины из ниобата лития между образцом и подложкодержателем. Также планируется проведение экспериментов по созданию гребенчатых волноводов и микрофлюидных каналов на ниобате лития с помощью плазмохимического травления.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90186.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Arizmendi L.** Photonic applications of lithium niobate crystals // *Physica Status Solidi (a)*. 2004. No. 2(201). PP. 253–283.
2. **Величко М.А., Наний О.Е., Сусьян А.А.** Новые форматы модуляции в оптических системах связи // *LIGHTWAVE Russian Edition*. 2005. № 4. С. 21–30.
3. **Afanasev V., Ponomarev R.** Electrooptical amplitude modulator Mach-Zehnder based lithium niobate, their modifications and modulation formats // *Applied photonics*. 2017. No. 4. PP. 336–360.
4. **Листвин В.Н., Трешиков В.Н.** DWDM-системы. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2017. 352 с.
5. **Poberaj G., Hu H., Sohler W., Günter P.** Lithium niobate on insulator (LNOI) for micro-photonics devices // *Laser & Photonics Reviews*. 2012. No. 6(4). PP. 488–503.
6. **Sasaki Yu., Avetisyan Yu., Yokoyama H., Hiro-masa I.** Surface-emitted terahertz-wave difference-frequency generation in two-dimensional periodically poled lithium niobate // *Optic Letters*. 2005. No. 21(30). PP. 2927–2929.
7. **Zamboni R., Zaltron A., Izzo E., Bottaro G. et al.** Opto-Microfluidic System for Absorbance Measurements in Lithium Niobate Device Applied to pH Measurements // *Sensors*. 2020. No. 20(18). PP. 5366–5382.
8. **Lee C.L., Lu C.L.** CF₄ plasma etching on LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1979. No. 10(35). PP. 756–758.
9. **Shim K., Mitsugi N., Nagata H.** Surface precipitates on single crystal LiNbO₃ after dry-etching by CHF₃ plasma // *Journal of Materials Research*. 1998. No. 13(3). PP. 527–529.
10. **Park W.J., Yang W.S., Kim W.K., Lee H.Y. et al.** Ridge structure etching of LiNbO₃ crystal for optical waveguide applications // *Optical Materials*. 2006. No. 3(28). PP. 216–220.
11. **Гуляев В.В., Дикарев Ю.И., Рубинштейн В.М., Цветков С.М. и др.** Высокоскоростное плазмохимическое травление ниобата лития // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. № 4(12). С. 360–368.
12. **Osipov A.A., Osipov Ar.A., Iankevich G.A., Speshilova A.B. et al.** Deep Etching of LiNbO₃ Using Inductively Coupled Plasma in SF₆-Based Gas Mixture // *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2021. No. 1(30). PP. 90–95.
13. **Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Mushinsky S.S., Volyntsev A.B. et al.** Effect of the Structure of the Lithium Niobate Surface Layer on the Characteristics of Optical Waveguides // *Crystallography Reports*. 2020. No. 5(65). PP. 786–791.