

УДК 538.971, 533.924  
PACS 52.40.Hf

## Исследование кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме

А. А. Козлов<sup>†</sup>, У. О. Салгаева, В. А. Журавлев, А. Б. Волынцев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>†</sup> andreykozlov10031994@gmail.com

Проведено исследование кинетических закономерностей реактивного ионного травления (РИТ) тонкопленочного ниобата лития (НЛ) X-среза в комбинированной плазме ICP/ССР разрядов в газовой смеси SF<sub>6</sub> / Ar без учета реальной структуры кристалла НЛ. В работе приведено описание механизма РИТ, в том числе на основании представлений о травлении НЛ с образованием нелетучих продуктов реакции (LiF) как топохимической реакции (ТХР). В ходе исследования кинетических закономерностей РИТ строились серии кривых, отражающих зависимости скорости РИТ от параметров процесса. Использовались методы оптической спектральной рефлектометрии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что скорость РИТ обратно пропорциональна давлению в ходе процесса и падает на порядок при увеличении давления с 0.005 мбар до 0.1 мбар. Впервые выявлена закономерность, показывающая, что при давлениях ниже 0.08 мбар скорость РИТ достигает максимума при процентных содержаниях SF<sub>6</sub> ≈ 5%. Предложено объяснение наличия экстремума при данных процентных содержаниях SF<sub>6</sub> на основе теории кинетики адсорбции Ленгмюра. Также были показаны линейные зависимости скорости РИТ тонкопленочного НЛ от мощностей на источниках ICP и ССР. Впервые были продемонстрированы временные зависимости РИТ на разных стадиях ТХР. Методом XPS было показано, что при РИТ на стадии индукционного периода ТХР происходит «скрытое» протекание реакции, вероятно, только в пределах разрушенного ионной бомбардировкой приповерхностного слоя кристаллической решетки НЛ. В то время как на стадии роста скорости ТХР наблюдается «объемный» рост LiF на поверхности НЛ, детектируемый при помощи СЭМ и EDS. Впервые было показано влияние нагрева НЛ плазмой на переход между индукционным периодом и стадией роста скорости ТХР.

**Ключевые слова:** тонкопленочный ниобат лития; реактивное ионное травление; топохимическая реакция

Поступила в редакцию 27.02.2024; после рецензии 04.03.2024; принята к опубликованию 04.03.2024

## The study of the kinetics of thin-film lithium niobate reactive ion etching in a fluorine-containing plasma

A. A. Kozlov<sup>†</sup>, U. O. Salgaeva, V. A. Zhuravlev, A. B. Volyntsev

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>†</sup> andreykozlov10031994@gmail.com

The present paper aims to investigate the kinetics of reactive ion etching (RIE) of thin-film lithium niobate (TFLN, X-cut) in a mixture of SF<sub>6</sub>/Ar with an ICP/CCP plasma without taking into account the real structure of TFLN. The paper provides a description of the RIE mechanism, including as of a topochemical reaction of TFLN etching with the formation of non-volatile etching products (LiF). Series of kinetic curves were plotted. To study the TFLN RIE kinetics, we used the methods of optical spectral reflectometry, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). It is shown that the TFLN RIE rate is inversely proportional to the pressure during the process and drops by an order of magnitude as the pressure increases from 0.005 mbar to 0.1 mbar. This study is the first to reveal that at pressures below 0.08 mbar, the RIE rate reaches the maximum at a percentage of SF<sub>6</sub> ≈ 5%. An explanation for the presence of an extremum at given percentage is proposed based on Langmuir adsorption kinetics theory. The linear dependences of the TFLN RIE rate on the powers at the ICP and CCP sources are shown. It is for the first time that the time dependences of RIE at different stages of the topochemical reaction are demonstrated. Differences in the LiF growth mechanisms on the TFLN surface are shown using XPS and EDS analysis. This study is the first to demonstrate the effect of plasma heating of TFLN on the transition between the induction period and the stage of etch rate growth during the topochemical reaction.

**Keywords:** thin-film lithium niobate; reactive ion etching; topochemical reaction

Received 27 January 2024; revised 04 March 2024; accepted 04 March 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-56-71

## 1. Введение

Кристалл ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>, НЛ) широко применяется в интегральной оптике благодаря своим электрооптическим и нелинейно оптическим свойствам, а также широкому окну оптической прозрачности (от 0.4 до 5 мкм) [1]. Базовым элементом интегрально-оптического (ИО) устройства (или фотонной интегральной схемы, ФИС) является волновод.

В течение последних десяти лет наблюдается смещение фокуса научных исследований с диффузионных технологий формирования ИО волноводов в объемном НЛ (диффузия титана и протонный обмен) в сторону технологий формирования волноводов на тонкопленочном НЛ методами плазменного травления [2, 3]. С помощью диффузионных технологий могут быть изготовлены каналные ИО волноводы с низким контрастом показателя преломления (ПП) (с разницей между ПП волновода и ПП окружающей среды  $\Delta n \approx 0.02$ ). В то же время каналные волноводы, изготовленные на подложке из тонкопленочного НЛ, характеризуются высоким контрастом ПП ( $\Delta n \approx 0.7$ ) и более высокой степенью локализации оптической моды в волноводе, что позволяет создавать на основе таких волноводов ФИС с высокой плотностью интеграции оптических элементов (50 и более элементов на кристалле площадью 1 см<sup>2</sup>). Например, минимальный радиус волноводов, при котором типичные оптические потери составляют около 1 дБ/см, равен:  $2 \cdot 10^3$  мкм для волноводов с  $\Delta n = 0.02$  и 10 мкм для волноводов с  $\Delta n = 0.7$  [4–6]. Еще одним преимуществом тонкопленочного НЛ является то, что модуляторы на его основе характеризуются более низкими управляющими напряжениями по сравнению

с модуляторами, изготовленными по диффузионным технологиям [7].

При разработке технологии изготовления ФИС на подложке из тонкопленочного НЛ одной из ключевых задач является подбор режимов технологических операций формирования профиля волновода. Данная задача включает в себя решение двух технологически связанных подзадач – подбор режимов формирования маски с заданными требованиями и травление НЛ по сформированной маске. В рамках данной статьи будет сделан акцент на решение последней подзадачи.

Травление НЛ может выполняться несколькими способами: путем жидкостного химического травления (в растворах кислот), а также путем сухого (плазменного) травления в различных газовых смесях. Использование методов жидкостного химического травления накладывает ограничения на решение технологического процесса (сложность создания элементов размером менее 2–3 мкм), величину шероховатости поверхностей и углы наклона стенок элементов из-за изотропного характера процесса. В рамках данной работы рассматривается только метод плазменного травления.

Различают три типа сухого (плазменного) травления материалов: физическое травление (распыление), плазмохимическое травление (ПХТ) (или радикальное травление) и реактивное ионное травление (РИТ) (или химическое травление, стимулированное ионной бомбардировкой) [8].

В процессе физического травления удаление поверхностных слоев материала происходит под воздействием потока ионов инертных газов с энергиями от нескольких десятков до нескольких сотен электронвольт. Для формирования оптических волноводов методом физического травления проводят

обработку НЛ в плазме Ag по металлической маске (Cr) [9–11] либо по маске из фоторезиста [12, 13]. Процесс физического травления позволяет формировать волноводы с низкой шероховатостью поверхности (единицы нанометров). Основными недостатками процесса физического травления в плазме инертных газов являются низкая селективность процесса (отношение скорости травления маски из Cr к скорости травления тонкопленочного НЛ близко к 6:1), а также низкие скорости травления (не превышающие 10 нм/мин при энергиях ионов до 200 эВ).

В процессе ПХТ плазма является источником химически активных частиц (ХАЧ), таких как свободные атомы, радикалы, которые образуются в плазменном разряде в таких молекулярных газах, как SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub> и т.п. Энергия ионов в таком разряде не превышает 15 эВ, ионной стимуляцией можно пренебречь [8]. В ходе химической реакции между ХАЧ и атомами поверхностного слоя материала образуются летучие продукты реакции, которые должны самопроизвольно удаляться с поверхности, переходя в газовую фазу при заданных условиях процесса. В статье [14] продемонстрирован процесс ПХТ НЛ в плазме SF<sub>6</sub>. Травление НЛ в плазме фторсодержащих газов сопровождается образованием на поверхности нелетучего химического соединения LiF, формирующего нанопористую пленку. Образование LiF приводит к увеличению шероховатости поверхности НЛ, которая сохраняется даже после его удаления в водном растворе плавиковой кислоты. Высокая шероховатость поверхностей вблизи волноводов может приводить к дополнительным оптическим потерям в волноводах.

Одним из наиболее перспективных методов травления НЛ является процесс РИТ, который является комбинацией описанных выше механизмов. РИТ представляет собой процесс плазменной обработки поверхности, характеризующийся одновременным воздействием на нее как ХАЧ плазмы, так и воздействием потоком ионов Ag (или иного инертного газа) со средней энергией выше 100 эВ. Полагается, что ионная стимуляция процесса потоком ионов Ag заключается в действии двух механизмов: 1) удаление продуктов реакции путем их физического распыления и 2) увеличение химической активности приповерхностных слоев материала за счет радиационных нарушений кристаллической решетки, простирающихся на глубину в несколько монослоев [8]. Процесс РИТ НЛ в плазме фторсодержащих газов осуществляют в смесях SF<sub>6</sub> [15, 16] или CF<sub>4</sub> [17] и Ag, а также в плазме Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> и Ag [5]. РИТ позволяет формировать волноводы с углом наклона боковой стенки 65–80°, с шероховатостью, соизмеримой с процессом физического травления и относительно высокой селективностью процесса (отношение скорости травления хромовой маски к скорости травления НЛ более 1:5 в зависимости от режима).

Несмотря на перспективность метода РИТ LiNbO<sub>3</sub> для формирования оптических волноводов, этот метод слабо освещен в отечественных и зарубежных источниках, а сведения об известных закономерностях кинетики травления являются фрагментированными.

Целью данной работы является выявление кинетических закономерностей, описывающих влияние параметров процесса РИТ на скорости травления тонкопленочного НЛ в плазме газовой смеси Ag + SF<sub>6</sub>.

РИТ производилось в установке плазмохимического травления в комбинированной плазме индукционно-связанного (ICP) и емкостно-связанного (CCP) разрядов. Контроль скоростей травления производился оптическим методом – спектральной рефлектометрией, а контроль элементного и химического состава поверхности осуществлялся при помощи методов энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

## 2. Реактивное ионное травление тонкопленочного LiNbO<sub>3</sub>

### 2.1. Кинетика РИТ LiNbO<sub>3</sub>. Литературный обзор

Под кинетикой травления в рамках данной статьи подразумеваются механизмы и закономерности протекания процесса РИТ НЛ в зависимости от условий внутри камеры технологической установки (давления, состава газовой смеси, мощностей, подаваемых на источники плазмы), в частности изменение скорости РИТ в зависимости от изменения вышеописанных параметров процесса.

В рамках литературного обзора основное внимание уделяется рассмотрению кинетики РИТ объемного НЛ, поскольку статьи, описывающие закономерности РИТ тонкопленочного НЛ, практически отсутствуют. Стоит отметить, что объемная концентрация структурных дефектов разных типов в тонкопленочном НЛ, исходя из анализа технологии изготовления подложек, а также данных статей [2], может превышать на несколько порядков таковую для объемного НЛ. Это может сказываться на химической активности материала в процессе РИТ, однако на данной стадии исследования влияние повышенной дефектности не рассматривается.

В работах [18–20] А. А. Осипов провел обширное исследование влияния газовых и энергетических параметров процесса РИТ в индуктивно связанной плазме (ICP-RIE) на кинетику травления НЛ. В статье [20] были продемонстрированы кинетические закономерности травления НЛ в плазме SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>. Добавление O<sub>2</sub> в газовую атмосферу приводило к значительному ускорению процесса травления НЛ. Образование нелетучего LiF, как и в статье [14], обусловило необходимость травления в несколько шагов с последовательным удалением

LiF методом жидкостного травления после каждого шага плазменного травления в плазме.

В статье [20] также было показано, что скорость травления НЛ обратно пропорциональна давлению газовой смеси и снижается с  $\sim 100$  нм/мин до  $\sim 40$  нм/мин в диапазоне от 0.0075 до 0.025 мбар. Было продемонстрировано, что зависимость скорости травления от процентного содержания  $O_2$  является функцией с выраженным экстремумом (максимум скорости травления достигался при 25 %  $O_2$  в общем потоке газа). Кроме того, в [18–20] было показано, что скорости травления в зависимости от мощностей, подаваемых на источники ICP и CCP, являются линейно возрастающими функциями.

Стоит отметить, что  $O_2$  является реакционным газом и способен приводить к дополнительному изменению кинетики травления НЛ во фторсодержащей плазме. Тогда как вопрос влияния фторсодержащей плазмы на поверхность НЛ в смеси с инертным газом остается слабо исследованным.

В литературе приводятся схожие с [18–20] закономерности при изменении мощностей на генераторах плазмы в газовых смесях  $CHF_3 + Ar$  [21] и  $BCl_3 + Ar$  [22].

В статьях [19, 20] было отмечено, что температура нагрева подложки в процессе травления оказывает существенное влияние на протекание процесса РИТ, в частности, на скорость образования нелетучего продукта реакции.

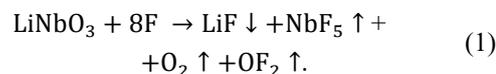
Авторами данной статьи ранее были опубликованы результаты травления объемного НЛ [15] с оптимальными параметрами процесса РИТ, которые обеспечивали низкую шероховатость поверхностей. Однако использование данных параметров процесса для формирования профиля волноводов на тонкопленочном НЛ привело к формированию слоя предположительно из LiF, который обуславливает существенный рост шероховатости областей вокруг волновода. Таким образом, необходимость исследования кинетики РИТ тонкопленочного НЛ представляет собой самостоятельную задачу.

## 2.2. Описание механизма РИТ LiNbO<sub>3</sub>

Рассмотрим более подробно механизм РИТ НЛ на основании феноменологических представлений, описывающих эффект совместного воздействия физической (бомбардировка высокоэнергетичными ионами) и химической (химическая реакция газообразных компонентов с поверхностью) составляющих плазмы на поверхность кристалла [23].

В процессе РИТ НЛ в плазме на основе газовой смеси  $SF_6 + Ar$  происходит диссоциация  $SF_6$  и ионизация Ar по различным механизмам, описанным в работе [14]. Наиболее важными для рассмотрения ХАЧ являются свободные атомы и радикалы F, а также  $F_2$ . Наряду с ними, описываются и положительные ионы  $Ar^+$ .

В процессе РИТ химически активные частицы вступают в реакцию с поверхностными атомами Li, Nb и O, формируя химические соединения. Травление НЛ происходит в соответствии с упрощенной схемой [24]:



Для оценки летучести (простоты удаления с поверхности в процессе РИТ) простейших фторидов, которые наиболее вероятно могут образовываться в ходе травления НЛ, как правило, сравнивают температуру их кипения (сублимации) с температурой процесса. Поскольку процесс РИТ протекает в условиях высокого вакуума (типично  $P < 0.01$  мбар), необходимо произвести поправку для температуры кипения с учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса [25]:

$$T_{кип} = \left( \frac{1}{T_{кип.атм}} - \frac{R \ln \frac{P}{P_{атм}}}{\Delta H_{кип.М}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta H_{кип.}$  – удельная теплота кипения (субл.) [КДж/кг],  $T_{кип.атм.}$  – температура кипения при атм. давлении [K],  $M$  – молярная масса [кг/моль].

Температура кипения при атмосферном давлении:  $T_{LiF} = 1681$  °C,  $T_{NbF_5} = 234$  °C,  $T_{OF_2} = -145$  °C [26].

Удельная теплота кипения (субл.):  $\Delta H_{LiF} = 5666$  КДж/моль,  $\Delta H_{NbF_5} = 271$  КДж/моль,  $\Delta H_{OF_2} = 197$  КДж/моль [26].

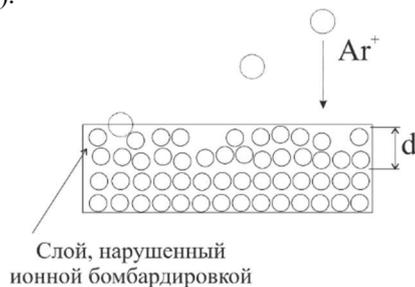
Тогда температуры кипения продуктов реакции при давлении процесса (давление, используемое в расчетах:  $P = 0.005$  мбар):  $T_{LiF} = 558$  °C,  $T_{NbF_5} = -21$  °C,  $T_{OF_2} = -215$  °C. Среди всех продуктов реакции только LiF имеет температуру кипения, которая превышает рабочую температуру типового процесса РИТ (на данной установке не превышает 300 °C). Остальные продукты реакции способны самопроизвольно удаляться с поверхности, переходя в газообразное состояние. Таким образом, LiF представляет собой тонкую пленку твердого продукта реакции поверх НЛ.

Теперь рассмотрим вклад «физической» составляющей процесса в механизм протекания РИТ.

Как было показано Дж. Коберном и Г. Винтерсом в работе [27], скорость удаления кристаллического материала при раздельном воздействии ионной бомбардировки (высокоэнергетичные ионы Ar) или только химической составляющей плазмы (ХАЧ, образующихся в плазме  $SF_6$ ) значительно ниже, чем в случае одновременного воздействия ХАЧ и ускоренных ионов (сумма скоростей травления при воздействии отдельных компонентов может быть много меньше, чем скорость РИТ). Таким образом, процесс РИТ характеризуется как синер-

гетический процесс. Этот эффект может быть объяснен, если рассматривать нижеописанные механизмы совместно.

Во-первых, поток высокоэнергетичных ионов, бомбардирующих поверхность кристалла с некоторой энергией, создает тонкий приповерхностный нарушенный слой в кристаллической решетке [27]. Такой слой имеет множество локальных областей (активных центров), обладающих повышенной свободной поверхностной энергией, связанной со смещением атомов в кристаллической решетке и разрывом химических связей (схематически показано на рис. 1).

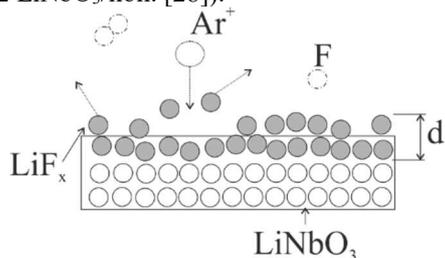


**Рис. 1.** Схема формирования приповерхностного слоя кристалла, нарушенного ионной бомбардировкой

Для простоты будем полагать, что адсорбция ХАЧ на поверхности протекает в соответствии с теорией адсорбции Ленгмюра: адсорбция протекает на активных центрах, поверхностная концентрация которых коррелирует с условиями ионной бомбардировки; на одном центре адсорбируется только одна ХАЧ; адсорбционные центры энергетически однородны и независимы.

Таким образом, процесс ионной бомбардировки благоприятствует протеканию химической реакции на поверхности за счет создания активных центров адсорбции.

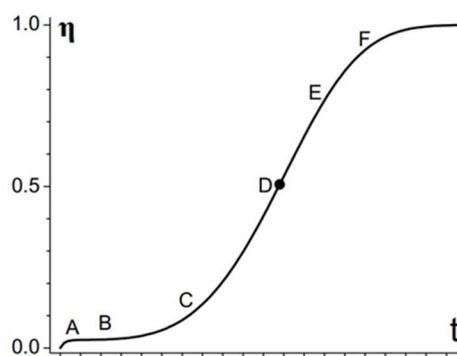
Во-вторых, согласно предположениям, описанным в [23], образование продукта реакции LiF из приповерхностного нарушенного слоя (согласно схеме, приведенной на рис. 2) приводит к ускоренному удалению материала, которое связано с более высоким коэффициентом распыления LiF, чем у кристалла LiNbO<sub>3</sub> (коэффициент распыления LiF для однозарядных ионов Ag<sup>+</sup>, имеющих энергию 500 эВ, составляет величину ~1.5 LiF/ион.; для LiNbO<sub>3</sub> коэффициент распыления составляет величину 0.2 LiNbO<sub>3</sub>/ион. [28]).



**Рис. 2.** Схема приповерхностного слоя LiF-LiNbO<sub>3</sub>

Таким образом, протекание химической реакции на поверхности увеличивает эффективность процесса ионного распыления.

Также, как было указано выше, наличие тонкого слоя нелетучего LiF на поверхности LiNbO<sub>3</sub> приводит к тому, что химическая реакция, протекающая в ходе РИТ может быть классифицирована как топохимическая. Это класс твердофазных гетерогенных реакций, которые протекают на границе раздела «твердое тело (реагент) – твердое тело (продукт)». Такие реакции имеют ряд отличительных особенностей. Характерная кривая степени преобразования поверхности из реагента в продукт в ходе реакции (интегральная кривая) в зависимости от времени приведена на рис. 3 (буквами отмечены различные стадии протекания топохимической реакции) [29].



**Рис. 3.** Схематическое изображение характерной кривой преобразования поверхности [29]

Скорость реакции определяется как тангенс угла наклона касательной к интегральной кривой в определенный момент времени. Стадия АВ на кривой соответствует индукционному периоду протекания топохимической реакции. В ходе данной стадии происходит переориентация кристаллической решетки и образование начальных зародышей продукта реакции на неравновесных дефектах кристалла, но инструментально продукт реакции еще не детектируется (скрытое протекание реакции). Предположительно, на данной стадии скорость образования LiF меньше (или равна), чем скорость его ионного распыления, скорость роста LiF на поверхности равномерна. LiF сразу же распыляется с поверхности в ходе ионной бомбардировки.

Со стадии ВС начинается период роста скорости топохимической реакции. На участках ВС, CD, DE происходит ускорение реакции за счет роста и слияния уже образовавшихся зародышей продукта реакции с дальнейшим замедлением скорости реакции (стадия EF) при перекрытии свободной поверхности кристалла продуктом реакции. При этом рост продукта реакции можно считать «объемным», что приводит к развитию значительной шероховатости поверхности. Предположительно, на стадии периода роста скорости топохимической ре-

акции скорость образования LiF может значительно превышать скорость его ионного распыления. Тогда на поверхности образуется слой LiF конечной толщины. Различие параметров кристаллической решетки ( $a_{\text{LN}} = 0.515$  нм,  $a_{\text{LiF}} = 0.403$  нм) приводит к автокаталилической природе (образование продукта реакции ускоряет ее протекание) протекания процесса за счет появления упругих напряжений в месте сопряжения кристаллической решетки LiNbO<sub>3</sub> и LiF.

Задача определения влияния параметров процесса РИТ на переход от индукционного периода топохимической реакции к периоду роста скорости травления является самостоятельной подзадачей, которая также будет рассматриваться в ниже.

Основными задачами, решаемыми в ходе данной работы, являются 1) определение кинетических закономерностей, описывающих влияние параметров процесса РИТ на скорости травления тонкопленочного НЛ в плазме газовой смеси Ag + SF<sub>6</sub>, а также 2) определение закономерностей перехода от индукционного периода к стадии роста скорости топохимической реакции травления НЛ.

### 3. Методика эксперимента, описание образцов и оборудования

#### 3.1. Описание образцов

В качестве исходных образцов используются пластины тонкопленочного НЛ X-среза (NanoLN, Китай). Структура тонких пленок показана в поперечном сечении на рис. 4.



Рис. 4. Схематическое изображение поперечного сечения пластины тонкопленочного НЛ

Пластины изготовлены при помощи технологии управляемого скола (SmartCut); более подробно описание технологии изготовления приведено в статье [2].

Для проведения экспериментов по травлению в плазме пластина была разделена на кусочки площадью 15×15 мм<sup>2</sup> методом дисковой резки.

Формирование тестовых волноводных структур по наиболее оптимальным режимам РИТ производилось после создания Cr маски; подробно технология создания маски описана в статье [15].

#### 3.2. Описание установки травления

На рис. 5 схематически показана конструкция установки плазмохимического травления и осаждения НТИ «Этна-100», на которой проводилась данная серия экспериментов.

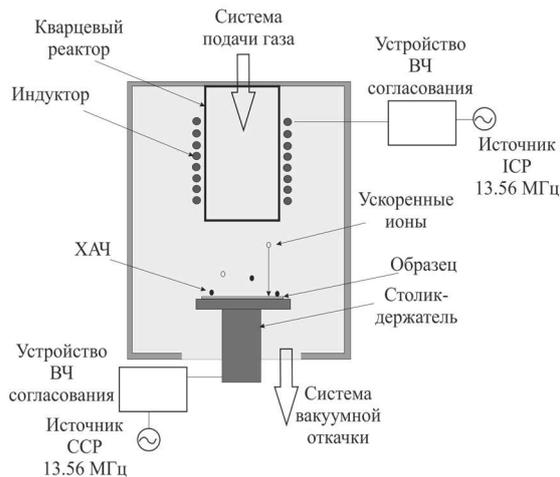


Рис. 5. Схема установки плазмохимической обработки пластин

Установка состоит из следующих основных частей: источник индукционно-связанной плазмы (ИСП), которая возбуждается при подаче переменного электрического тока ( $\nu = 13.56$  МГц) с генератора на индуктор с предельной выходной мощностью  $W_{\text{ИСП}} = 600$  Вт; источник емкостно-связанной плазмы (ССР), которая генерируется путем подачи переменного напряжения ( $\nu = 13.56$  МГц) на столик-держатель через специальный конденсатор с генератора с предельной мощностью  $W_{\text{ССР}} = 300$  Вт; система вакуумной откачки; система газонапуска с датчиками расхода газа с точностью поддержания входного потока газа 1 см<sup>3</sup>/мин.

Различная подвижность электронов по отношению к подвижности ионов приводит к возникновению так называемой плазменной оболочки (*plasma sheath*) – области пространственного разделения зарядов, которое приводит к возникновению постоянной разности потенциалов между объемом плазмы и столиком-держателем пластин (так называемое напряжение смещения [30]). Наличие постоянной разности потенциалов обуславливает ускорение ионов в плазменной оболочке, что приводит к эффекту ионной бомбардировки поверхности образца. Описанная выше комбинация источников позволяет отдельно контролировать концентрацию и энергию ионов плазмы.

В качестве рабочих газов в камеру подается смесь Ag + SF<sub>6</sub>. SF<sub>6</sub> является молекулярным газом с энергией диссоциации  $E_{\text{дис}} = 4.5$  эВ и энергией ионизации  $E_{\text{ион}} = 15.7$  эВ [26]. Согласно [31] отношение концентрации однозарядных ионов к концентрации диссоциировавших частиц для SF<sub>6</sub>:  $n_{\text{ион}}/n_{\text{дис}} \approx 200$  ppm для электронов плазмы с энергией 3 эВ. Концентрация ионной составляющей для SF<sub>6</sub> на 3 порядка меньше, чем концентрация ХАЧ, поэтому будем считать, что изменение потока SF<sub>6</sub> в общей газовой смеси приводит к пренебрежимо малому изменению концентрации плазмы, но вносит существенный вклад в изменение концентрации

ХАЧ. При этом Ag напротив вносит существенный вклад только в ионную составляющую плазмы.

Изменение мощности на генераторе ICP приводит к повышению степени химической диссоциации SF<sub>6</sub> путем электронного удара, а также увеличению концентрации ионов Ag. Рост мощности, подаваемой на генератор ССР обеспечивает увеличение энергии ионов, бомбардирующих поверхность.

В ходе экспериментальных работ рабочие параметры варьировались в следующих диапазонах: W<sub>ICP</sub> в диапазоне от 100 до 600 Вт, W<sub>ССР</sub> в диапазоне от 60 до 200 Вт, рабочее давление в диапазоне от 0.005 до 0.1 мбар, поток рабочих газов в диапазоне от 0 до 70 см<sup>3</sup>/мин.

### 3.3. Описание методики эксперимента

В ходе эксперимента производилось построение серий кривых, показывающих зависимости скорости травления тонкопленочного НЛ в процессе РИТ от параметров процесса:  $V_{\text{травл}} = f(P)$ ,  $V_{\text{травл}} = f(Q_{\text{SF}_6}/Q_{\text{Ar}})$ , где  $Q$  – поток соответствующего газа, см<sup>3</sup>/мин,  $V_{\text{травл}} = f(W_{\text{ICP}})$ ,  $V_{\text{травл}} = f(W_{\text{ССР}})$ . Скорость травления вычислялась при помощи выражения (3):

$$V_{\text{травл}} = \frac{d_{\text{нач}} - d_{\text{кон}}}{t}, \quad (3)$$

где  $d_{\text{нач}}$  и  $d_{\text{кон}}$  – это начальная и конечная толщины пленки НЛ,  $t$  – время травления.

Измерение толщин пленок производилось при помощи спектрального рефлектометра Wuhan EOptics SR-C. Данный прибор позволяет измерять абсолютные толщины пленок с погрешностью 0.2 %, но не менее 2 нм.

Данная методика демонстрирует сравнительно более высокие точности измерения скоростей травления, чем методика, основанная на взвешивании образцов с известной площадью поверхности до и после процесса травления, как в работах [14, 32]. Подробное описание метода спектральной рефлектометрии приведено в [33].

Для задачи детектирования F на поверхности как косвенный метод определения присутствия нелетучего продукта реакции LiF после процесса РИТ использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega3 со встроенной приставкой рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Aztec (Oxford Instruments). В используемом методе анализировался спектр рентгеновского излучения, испускаемого образцом под воздействием электронного пучка с энергией 20 кэВ. В работе проводился только качественный анализ присутствия/отсутствия F на поверхности (химическое состояние F при помощи данного метода определено быть не может). Чувствительность метода не позволяет определять химические элементы до Ве, так что Li не детектируется. F является легким элементом и детектируется с пределом чувствительности

не менее 0.5 % вес. Меньшие концентрации F на поверхности фиксируются только методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). С помощью XPS можно анализировать химический состав и состояние атомов в тонком приповерхностном слое толщиной 2–3 нм [34]. Напротив, метод EDS является методом «объемного» анализа элементного состава в приповерхностном слое. В используемой конфигурации тонких пленок LiNbO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si глубина, на которую проникает электронный пучок, составляет не менее 2.8 мкм (расчетное значение).

Часть образцов, на которых не детектировался F на поверхности методом EDS, были изучены спектры XPS на установке Thermo Fisher Scientific K-alpha. Подробное описание метода XPS приведено в источнике [34]. В экспериментальной установке источником рентгеновского излучения является Al анод (K<sub>α</sub> линия с энергией 1486.6 эВ). Диаметр пучка – 400 мкм. Используется анализатор задерживающего поля с энергией отсечения фотоэлектронов, равной 30 эВ. Кроме определения химического элементного состава вещества также анализировалось химическое окружение атомов по химическому сдвигу в спектрах. Анализ спектров производился при помощи базы данных XPS спектров из источника [35].

Для того чтобы сделать вывод о переходе от индукционного периода к стадии роста скорости топохимической реакции в ходе РИТ, помимо прямого детектирования F при помощи метода EDS отслеживался косвенный признак, связанный с поведением скорости травления НЛ во времени. При рассмотрении РИТ НЛ как процесса протекания топохимической реакции можно выделить еще один признак, отличающий поведение зависимости  $V(t)$  в индукционный период и период роста скорости реакции. В период роста скорости травления как функция времени монотонно нарастает ввиду автокаталитической природы процесса, в то время как на стадии индукционного периода скорость РИТ должна быть постоянна во времени. Для подтверждения данного факта при осуществлении ряда режимов фиксировались зависимости  $V(t)$ .

## 4. Результаты эксперимента и их обсуждение

### 4.1. Зависимость скорости травления от давления в камере

Давление  $P$  в камере является одним из важнейших факторов, определяющих протекание процесса РИТ, поскольку оно напрямую влияет на интенсивность ионной стимуляции. Зависимость скорости травления  $V_{\text{травл}}$  от давления в камере  $P$  была получена при фиксированных параметрах: W<sub>ICP</sub> = 500 Вт, W<sub>ССР</sub> = 100 Вт, Q<sub>Ag</sub>: Q<sub>SF6</sub> = 38:2 см<sup>3</sup>/мин, время травления  $t = 2$  мин (рис. 7).

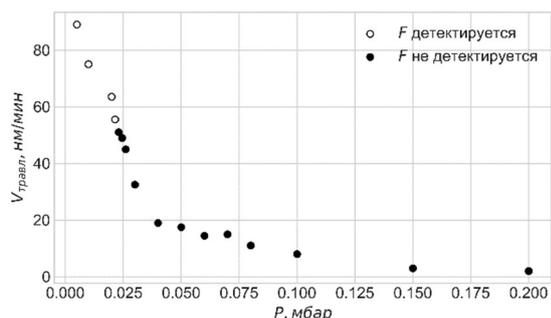


Рис. 6. Зависимость скорости травления от давления в камере

График на рис. 6 демонстрирует зависимость, согласно которой увеличение давления от 0.005 до 0.1 мбар приводит к снижению скорости травления с 81 до 8 нм/мин. Незаштрихованными маркерами показаны режимы, при которых на поверхности тонкопленочного НЛ детектировался *F* методом EDS.

Представленная зависимость  $V_{\text{травл}}(P)$  может быть объяснена исходя из следующего: при увеличении давления длина свободного пробега ионов *Ar* становится соизмеримой с толщиной плазменной оболочки или меньше ее, значительно возрастает вероятность неупругих соударений ионов при пролете оболочки [36]. Это обеспечивает потерю ионами энергии, что сказывается на эффективности ионной стимуляции и приводит к падению скорости травления.

Одним из важных типов соударений в плазме являются соударения «ион – нейтральный атом». При таком типе взаимодействия частиц можно использовать уравнения идеального газа для описания длины свободного пробега (4) [30]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}, \tag{4}$$

где  $\sigma$  – поперечное сечение рассеяния «ион – нейтральный атом»,  $n$  – концентрация частиц.

Используя уравнение идеального газа, получим зависимость длины свободного пробега от давления (5):

$$\lambda = \frac{kT_i}{\sqrt{2}\sigma P}, \tag{5}$$

где  $T_i$  – температура ионной составляющей плазмы,  $k$  – постоянная Больцмана.

Согласно [37] для типовых установок с ICP плазмой средняя  $T_i = 0.05$  эВ, поперечное сечение рассеяния для *Ar*:  $\sigma = 10^{-18}$  см<sup>2</sup>.

Толщина плазменной оболочки может быть оценена при помощи уравнения (6) [30]

$$d = \frac{2}{3} \left( \frac{2U_{\text{см}}}{T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \lambda_D, \tag{6}$$

где  $U_{\text{см}}$  – напряжение смещения,  $T_e$  – температура электронной составляющей плазмы,  $\lambda_D$  – дебаевская длина, которая описывается выражением:  $\lambda_D = 7.4 \sqrt{T_e/n_e}$ , где  $n_e$  – концентрация электронов в  $10^{18}$  м<sup>-3</sup>.

На используемой экспериментальной установке  $U_{\text{см}}$  в процессе травления измеряются встроенной в генератор плазмы системой. По данным статей, в смеси *Ar*: *SF*<sub>6</sub> среднее значение  $T_e$  в рабочем диапазоне мощностей на ICP источнике плазмы составляет 2.5 эВ [38];  $n_e$  не превышает  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> [39].

Построим зависимости длины свободного пробега и толщины плазменной оболочки от давления.

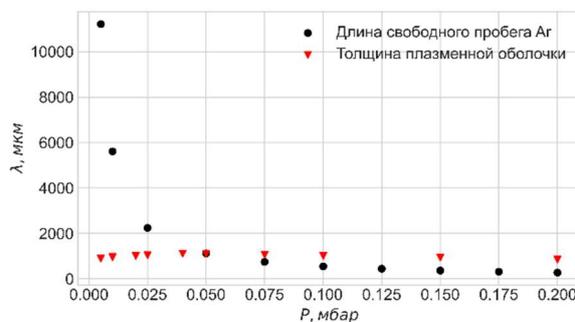


Рис. 7. Зависимости длины свободного пробега *Ar* и толщины плазменной оболочки от давления *P*

По графику, приведенному на рис. 7, видно, что длина свободного пробега ионов *Ar* значительно превышает толщину плазменной оболочки до давлений 0.025 мбар включительно, а затем становится соизмеримой с ней, что приводит к увеличению частоты неупругих столкновений и рассеянию энергии ионов. Вид зависимости скорости травления от давления (рис. 6) схож с видом зависимости длины свободного пробега от давления (рис. 7).

Таким образом, с практической точки зрения оптимально использование давлений ниже 0.025 мбар для получения приемлемых скоростей травления.

#### 4.2. Зависимость скорости травления от суммарного потока газа

Зависимость скорости травления тонкопленочного НЛ от суммарного потока газа была получена при фиксированных параметрах:  $W_{\text{ICP}} = 200$  Вт,  $W_{\text{ССР}} = 80$  Вт,  $Q_{\text{Ar}}$ :  $Q_{\text{SF6}} = 90:10$  %, давление  $P = 0.005$  мбар, время травления  $t = 2$  мин (рис. 8).

При суммарных потоках газа до 40 см<sup>3</sup>/мин скорость травления монотонно возрастает. Малая скорость травления при низких суммарных потоках газа объясняется недостаточной концентрацией ХАЧ в плазме. После достижения максимума скорости травления при суммарном потоке газа 40 см<sup>3</sup>/мин дальнейшее увеличение суммарного потока газа становится не эффективным и не приводит к увеличению скорости травления (отсутствие монотонности на плато является следствием погрешности измерений толщин пленок методом спектральной рефлектометрии, см. п.3.3). *F* при описываемых условиях эксперимента на поверхности не детектировался.

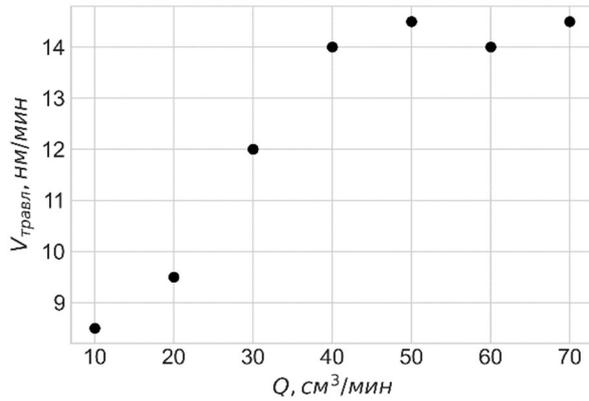


Рис. 8. Зависимости скорости травления от суммарного потока газов

#### 4.3. Зависимость скорости травления тонкопленочного НЛ от процентного содержания SF<sub>6</sub> в газовой смеси

Зависимость скорости травления тонкопленочного НЛ от процентного содержания SF<sub>6</sub> в газовой смеси (рис. 9) была получена при фиксированных параметрах: W<sub>ICP</sub> = 200 Вт, W<sub>ССР</sub> = 100 Вт, суммарный расход газов Q = 40 см³/мин, время травления t = 2 мин. Зависимости были получены при давлениях 0.005, 0.05 и 0.08 мбар.

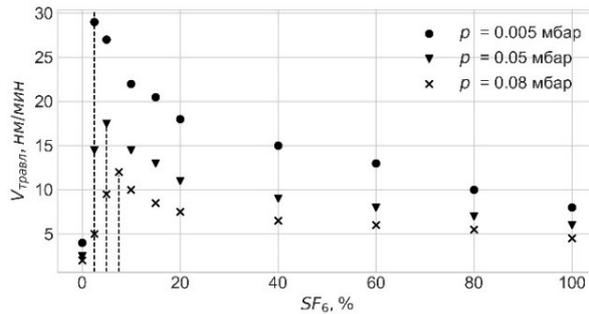


Рис.9: Зависимости скорости травления от процентного содержания SF<sub>6</sub> в газовой смеси

График, приведенный на рис. 9, демонстрирует, что зависимости имеют локальные экстремумы скорости травления (показаны пунктирными линиями) при малых содержаниях SF<sub>6</sub> в газовой смеси (от 2.5 до 7.5% SF<sub>6</sub> в общем потоке газа в зависимости от давления процесса). Для объяснения природы возникновения экстремума на кривой обратимся к выражению, описывающему скорость РИТ на основании представлений о синергической природе воздействия «химической» и «физической» составляющих плазмы (7) [41]:

$$V_{\text{РИТ}} = \frac{\omega E_i J_i}{1 + \frac{\omega E_i J_i'}{\nu S_0 J_n}} \quad (7)$$

где  $\omega$  – это объем удаленного с поверхности материала на единицу энергии падающего иона Ag (см³/эВ),  $E_i$  – это средняя энергия падающего иона Ag,  $J_i$  – поток ионов Ag (см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>),  $S_0$  – безразмерная

величина, описывающая вероятность адсорбции на активном центре,  $J_n$  – поток ХАЧ (см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>).

Выражение (7), согласно [41], получено на основании теории кинетики адсорбции Ленгмюра на поверхности твердого тела (адсорбция происходит на активных центрах, которые характеризуются ненасыщенностью химических связей; акты адсорбции или десорбции формируют динамический баланс, зависящий от давления и температуры).

Коэффициент покрытия поверхности нейтральными атомами и ХАЧ может быть описан выражением (8) [41]

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{\omega E_i J_i'}{\nu S_0 J_n}} \quad (8)$$

Если поток ХАЧ равен 0 (при Q<sub>SF6</sub> = 0, ионное распыление), то скорость травления становится пренебрежимо малой; аналогично, если энергия (или поток) ионов Ag малы (травление радикалами), то скорость травления становится пренебрежимо малой. Это объясняет тот факт, что скорость РИТ в несколько раз превышает скорости травления в чистом Ag или чистом SF<sub>6</sub>.

При малом процентном содержании SF<sub>6</sub> (левая ветвь кривой, до точки экстремума) поверхность не насыщена ХАЧ, и скорость травления R ~ νS<sub>0</sub>J<sub>n</sub>. Рост скорости травления наблюдается до тех пор, пока кристаллическая решетка на поверхности имеет активные центры с вакантными «оборванными» связями. При процентных содержаниях SF<sub>6</sub>, соответствующим точкам экстремума на графике, происходит насыщение поверхности ХАЧ. Дальнейшее увеличение доли SF<sub>6</sub> (уменьшение доли Ag, при сохранении суммарного потока газа неизменным) больше не приводит к увеличению коэффициента покрытия поверхности ХАЧ, а только влечет за собой уменьшение потока ионов Ag на поверхность за счет разбавления ионной составляющей и вызывает уменьшение скорости травления.

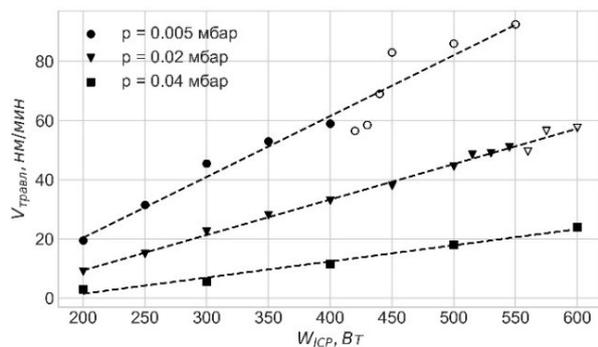
Увеличение давления (как показано на Рис. 9) обуславливает смещение экстремума скорости травления в область более высоких процентных содержаний SF<sub>6</sub> в газовой среде. Это можно объяснить следующим образом: процесс ионной бомбардировки поверхности оказывает влияние на баланс актов адсорбции и десорбции на поверхности твердого тела. Уменьшение потока ионов на поверхность при снижении давления приводит к уменьшению скорости десорбции ХАЧ с поверхности и, как следствие, к более быстрому насыщению поверхности (max θ) ХАЧ (согласуется с [42]).

Таким образом, при давлениях, не превышающих 0.08 мбар, оптимальное процентное содержание SF<sub>6</sub> в газовой смеси ≈ 5%.

#### 4.4. Зависимость скорости травления от мощности на источнике ICP

Зависимость скорости травления тонкопленочного НЛ от мощности на ICP источнике (рис. 10)

была измерена при фиксированных параметрах:  $W_{ССР} = 80$  Вт,  $Q_{Ar} : Q_{SF_6} = 38:2$  см<sup>3</sup>/мин, время травления  $t = 2$  мин, при давлениях 0.005, 0.02 и 0.04 мбар.



**Рис. 10.** Зависимости скорости травления от мощности на ICP источнике (незаштрихованными маркерами показаны режимы, в которых детектировался F при помощи метода EDS)

Увеличение мощности на ICP источнике приводит к росту концентрации диссоциированных молекул  $SF_6$  за счет увеличения энергии электронов плазмы. Возросшая степень диссоциации влияет на рост скорости травления. Как показано на рис. 10, это происходит линейным образом. Также рост мощности на ICP источнике приводит к росту плотности плазмы. Угол наклона кривых также зависит от давления. Увеличение скорости травления при росте мощности на ICP источнике, очевидно, зависит от длины свободного пробега частиц, которая растет с понижением рабочего давления.

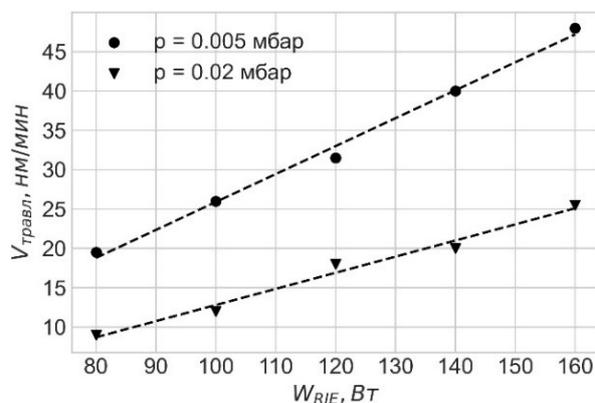
На графике, который соответствует давлению  $P = 0.005$  мбар видна особенность, выражающаяся в незначительном торможении скорости травления в диапазоне  $W_{ICP}$  от 400 до 450 Вт с последующим резким ростом. Как будет показано позднее, данная особенность, вероятно, может быть связана с переходом «индукционный период - период роста скорости топохимической реакции» в ходе РИТ.

#### 4.5. Зависимость скорости травления от мощности на источнике ССР

Зависимость скорости травления тонкопленочного НЛ от мощности на ССР источнике (рис. 11) была получена при фиксированных параметрах:  $W_{ICP} = 200$  Вт,  $Q_{Ar} : Q_{SF_6} = 38:2$  см<sup>3</sup>/мин, время травления  $t = 2$  мин. Зависимости были получены при давлениях 0.005, 0.02 мбар.

В указанном диапазоне параметров F на поверхности не детектировался. Рост мощности на ССР источнике плазмы при неизменной мощности на ICP источнике влечет за собой рост напряжения смещения  $U_{см}$ . Увеличение напряжения смещения приводит к росту энергии ионов Ar, которые бомбардируют поверхность НЛ. Как следствие, возрастает степень дефектности кристаллической решетки приповерхностного слоя, что, в свою

очередь, приводит к росту поверхностной концентрации активных центров адсорбции. Также растет скорость распыления нелетучего LiF, образующегося в процессе травления. Это обуславливает интенсификацию РИТ и линейный рост скорости травления при увеличении мощности на ССР источнике.



**Рис. 11.** Зависимости скорости травления от мощности на ССР источнике

#### 4.6. Особенности перехода от индукционного периода к периоду роста скорости топохимической реакции в ходе РИТ

Рассмотрим две точки на графике на рис. 10 на кривой, соответствующей давлению  $P = 0.005$  мбар: 1 –  $W_{ICP} = 300$  Вт и 2 –  $W_{ICP} = 450$  Вт. На рис. 12 показаны зависимости скорости травления от времени для данных режимов. Экспериментально наблюдается отличное поведение скорости травления тонкопленочного НЛ во времени, что, вероятно, может быть объяснено тем, что данные режимы соответствуют различным стадиям топохимической реакции.

Как показано на рис. 12, для  $W_{ICP} = 300$  Вт характерна постоянная во времени скорость травления, что соответствует индукционному периоду топохимической реакции, в то же время для  $W_{ICP} = 450$  Вт характерно нарастание скорости травления (период роста скорости топохимической реакции), которое связано с автокаталитической природой твердофазной реакции, происходящей на поверхности тонкопленочного НЛ (F на поверхности образца детектируется методом EDS).

После травления образца по режиму, соответствующему индукционному периоду топохимической реакции ( $W_{ICP} = 300$  Вт,  $W_{ССР} = 80$  Вт,  $Q_{Ar} : Q_{SF_6} = 38:2$  см<sup>3</sup>/мин, время травления  $t = 2$  мин,  $P = 0.005$  мбар) F на поверхности тонкопленочного НЛ не детектируется методом EDS. Однако методом XPS F на поверхности детектируется. XPS спектр приповерхностного слоя образца, полученного по режиму с  $W_{ICP} = 300$  Вт, приведен на рис. 13.

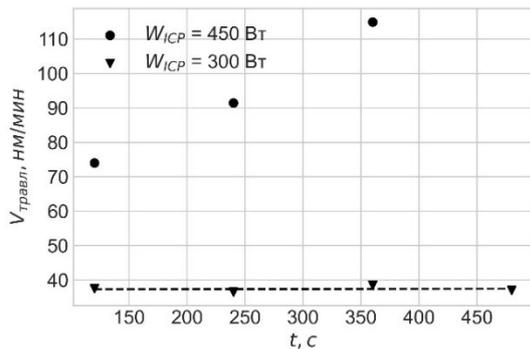


Рис. 12. Зависимости скорости травления от времени для  $W_{ICP} = 300$  Вт и  $W_{ICP} = 450$  Вт

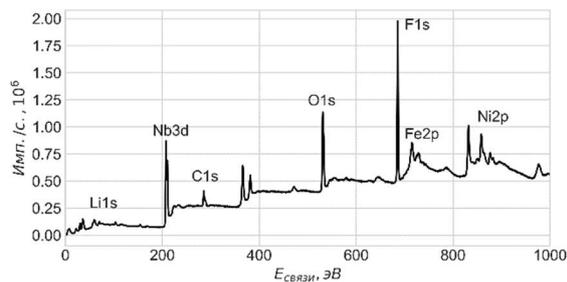


Рис. 13. XPS спектр образца, полученного при  $W_{ICP} = 300$  Вт

В спектре присутствуют пики, соответствующие  $E_{Li1s} = 56.17$  эВ,  $E_{F1s} = 685.65$  эВ,  $E_{Nb3d} = 207.78$  эВ,  $E_{O1s} = 531.21$  эВ. Пики Fe, Ni, C соответствуют загрязнениям на поверхности образца. Согласно данным базы XPS спектров [35], приведенным выше энергиям связи Li и F соответствует соединение LiF, а Nb и O образуют соединения  $Nb_2O_5$ . В ходе экспериментов также было проведено ионное профилирование пучком Ar с  $E = 3$  кэВ в течение 10 с с целью оценки толщины слоя LiF.

На поверхности процентное соотношение элементов следующее: Li<sub>1s</sub>: Nb<sub>3d</sub>: O<sub>1s</sub>: F<sub>1s</sub>: C<sub>1s</sub> = 25.6: 11.0: 13.2: 32.0: 4.5 ат. %. После первой итерации профилирования содержание F уменьшается до 1.1 ат. %, а после второй – на поверхности детектируются только Nb<sub>3d</sub> и O<sub>1s</sub> с энергиями связи 206.39 эВ и 530.08 эВ, что соответствует LiNbO<sub>3</sub>.

Типичная глубина, с которой формируется сигнал XPS спектра, не превышает 2.5 нм для оксидов [34]. Таким образом, слой LiF не превышает несколько единиц нанометров. Итак, можно предположить, что на стадии индукционного периода РИТ протекает только в пределах дефектного слоя, который формируется в ходе ионной бомбардировки кристаллической решетки (см. рис.1).

Переход к периоду роста скорости топохимической реакции приводит к интенсивному росту продукта реакции LiF на поверхности (F детектируется при помощи EDS), скорость роста которого значительно может превышать скорость его распыления при помощи ионной бомбардировки. На рис. 14 показано поперечное сечение канального волновода, полученного при травлении по режиму, который

соответствует периоду роста скорости топохимической реакции.

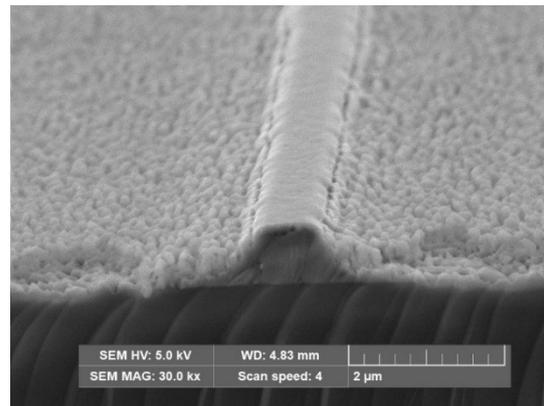


Рис. 14. Поперечное сечение канального волновода, полученного по режиму  $W_{ICP} = 500$  Вт,  $W_{CCP} = 80$  Вт, соотношение газов – Ar/SF<sub>6</sub> = 38/2 см<sup>3</sup>/мин,  $p = 0.005$  мбар), детектируется F при помощи EDS

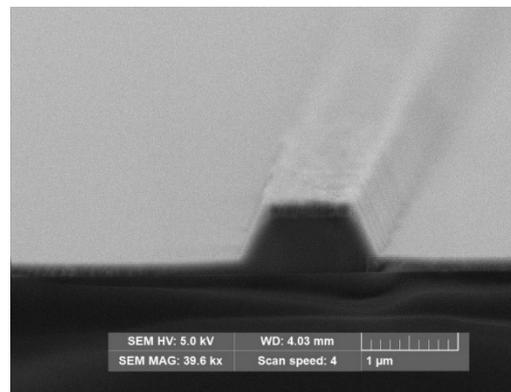


Рис. 15. Поперечное сечение канального волновода, полученного по режиму  $W_{ICP} = 300$  Вт,  $W_{CCP} = 80$  Вт, соотношение газов – Ar/SF<sub>6</sub> = 38/2 см<sup>3</sup>/мин,  $p = 0.005$  мбар), Cr маска не удалена

Поверхность рядом с канальным волноводом покрыта пористым продуктом реакции LiF. Удаление продукта реакции с поверхности при помощи обработки образцов в водном растворе 10%-ной плавиковой кислоты в течение 1 ч не приводило к значительному снижению шероховатости поверхности. Такая развитая морфология поверхности может говорить о переходе от «поверхностного» протекания топохимической реакции к «объемному». Соответствующее качество поверхностей может вызвать дополнительные оптические потери, что делает режимы, соответствующие периоду роста скорости топохимической реакции, не пригодными для использования в технологии формирования волноводов ФИС на тонкопленочном НЛ.

В то же время режимы, которые соответствовали индукционному периоду топохимической реакции (рис. 15), демонстрировали удовлетворительное качество поверхностей и могли быть

использованы для изготовления оптических волокон.

Предположительно, наличие перехода «индукционный период – период скорости роста» может быть связано с достижением некоторой критической температуры. В статье [14] было продемонстрировано, что ПХТ (при давлениях выше 40 Па, в отсутствие эффективной ионной стимуляции процесса) НЛ Y-среза протекает с пренебрежимо малыми скоростями до некоторых пороговых температур  $T_{пор.} \approx 200$  °С; аналогично в [20] было продемонстрировано, что скорость РИТ объемного НЛ резко возрастает при достижении температур выше 250 °С.

Были проведены измерения температур (на кремниевых имитаторах с толщиной, аналогичной экспериментальным образцам), которые достигались в процессе травления при режимах, соответствующих переходу в стадию скорости роста реакции. Измерение температур проводилось при помощи химических термонаклеек (ЗАО «Люминофор»), которые изменяют свой цвет при достижении заданной температуры. Для того чтобы предотвратить химическое воздействие фторсодержащей плазмы на процесс измерения температуры, замеры производились при релевантных режимах, но в чистом Ar. Предполагается, что изменение температуры образца в основном связано с ионной и электронной составляющими плазмы, влияние воздействия ХАЧ мало.

На рис. 16 показаны временные зависимости температуры имитатора для различных мощностей на ICP источнике ( $W_{ICP} = 80$  Вт,  $Q_{Ar}: Q_{SF_6} = 38:2$  см<sup>3</sup>/мин,  $P = 0.005$  мбар). Видно, что температура образца в плазме монотонно растет и выходит на асимптоту приблизительно через 200 с после начала травления. Временной интервал травления во всех экспериментах был равен 120 с.

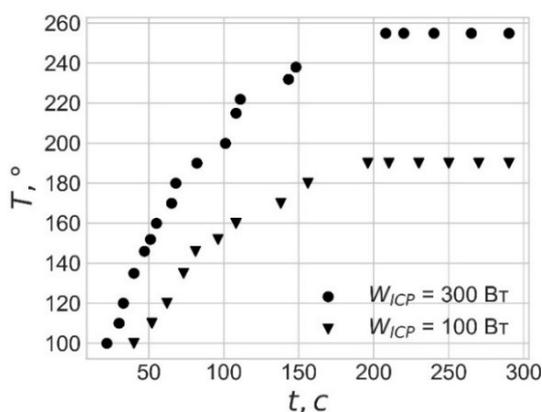


Рис. 16. Временная зависимость температуры кремниевого имитатора для разных значений мощности на ICP источнике

Как было показано в разделе 4.4 (рис. 10,  $P = 0.005$  мбар), при росте мощности на ICP источнике выше  $W_{ICP} = 420$  Вт начинает детектироваться F на

поверхности методом EDS. Для подтверждения гипотезы о том, что переход «индукционный период – стадия роста скорости топохимической реакции» соответствует достижению некоторых пороговых температур, были произведены измерения температур, которые достигаются на поверхности имитатора к концу 2 мин (режимы, соответствующие кривой на рис. 10,  $P = 0.005$  мбар). Температурная кривая приведена на рис. 17.

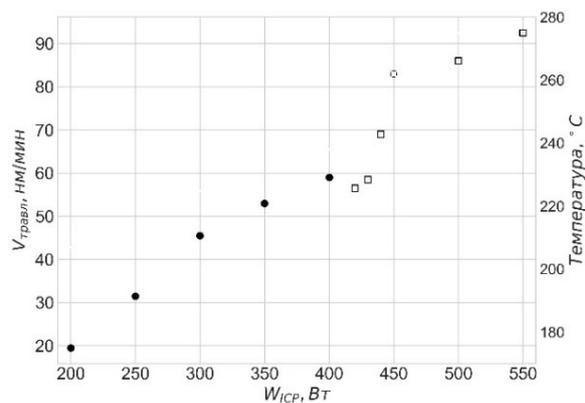


Рис. 17. Зависимость скорости травления (левая ось; кривая соответствует графику на рис.10 при  $P = 0.005$  мбар) и температуры нагрева имитатора в зависимости от мощности на генераторе ICP плазмы (правая ось; закрашенные маркеры – F на поверхности методом EDS не детектируется, выколотые маркеры – F детектируется)

В режимах, соответствующих предполагаемой стадии роста скорости топохимической реакции, где фиксировалось возрастание скорости травления во времени и детектировался F на поверхности методом EDS, температура образца достигала значений не ниже  $230 \pm 10$  °С к концу травления (погрешность определения температуры в 10 °С определялась высокотемпературной погрешностью термонаклеек).

Таким образом, для перехода от индукционного периода к периоду роста скорости реакции необходимо достижение повышенных пороговых температур. Вероятно, это может быть связано с определенными энергиями активации. Данные выводы согласуются с экспериментальными результатами, полученными в статьях [14, 20].

При использовании РИТ для формирования ИО волокон на тонкопленочном НЛ необходимо сохранять параметры процесса, соответствующие протеканию травления на индукционной стадии топохимической реакции, для обеспечения оптического качества поверхностей.

## 5. Заключение

В настоящей работе впервые были получены экспериментальные кинетические зависимости, описывающие влияние параметров процесса РИТ

на скорости травления тонкопленочного НЛ в газовой смеси  $\text{Ar}/\text{SF}_6$ . Зависимости  $V_{\text{травл}} = f(P)$ ,  $V_{\text{травл}} = f(Q_{\text{SF}_6}/Q_{\text{Ar}})$ ,  $V_{\text{травл}} = f(W_{\text{ICP}})$ ,  $V_{\text{травл}} = f(W_{\text{CCP}})$  для тонкопленочного НЛ схожи с аналогичными для объемного НЛ, полученными в работах [18–20].

Полученные зависимости скорости травления от процентного содержания  $\text{SF}_6$  в газовой смеси продемонстрировали, что скорость травления достигает экстремума при процентных содержаниях  $\text{SF}_6$  в газовой смеси в диапазоне от 2.5 до 7.5 % в диапазоне давлений от 0.005 до 0.08 мбар, а положение экстремума сдвигается в область более низких содержаний  $\text{SF}_6$  при снижении давления. Данные зависимости существенно отличаются от зависимостей  $V_{\text{травл}} = f(Q_{\text{SF}_6}/Q_{\text{O}_2})$ , полученных в работе [20], где максимум скорости травления достигался при содержаниях  $\text{SF}_6 \approx 75\%$ . Вероятно, отличие связано с химической инертностью  $\text{Ar}$ .

Также в ходе экспериментов было показано, что процесс РИТ может быть условно разделен на два периода в зависимости от стадии протекания топохимической реакции образования нелетучего продукта  $\text{LiF}$ : 1) РИТ в стадии индукционного периода топохимической реакции, которая характеризуется низкой скоростью формирования  $\text{LiF}$  на поверхности (толщина соизмерима с толщиной разрушенного ионами приповерхностного слоя НЛ), постоянной во времени скоростью травления, а также поверхностями с низкой шероховатостью; 2) РИТ на стадии роста скорости топохимической реакции, которая характеризуется высокой скоростью роста пленки  $\text{LiF}$  на поверхности ( $\text{F}$  детектируется при помощи EDS) и нарастанием во времени скорости травления. Эксперимент показал, что данный переход связан с нагревом образцов в ходе травления, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в [14] и [20].

Результаты данных экспериментов используются при разработке технологии изготовления ФИС на подложке из тонкопленочного НЛ.

Авторы выражают благодарность ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК») и лично А. Г. Андрееву и В. К. Струку за оказанную помощь при проведении исследований. Также авторы выражают признательность И. В. Петухову, Т. Д. Ратманову, А. Ю. Ключкову за ценные советы по проведению экспериментов и интерпретации полученных данных.

### Список литературы

1. *Arizmendi L.* Photonic applications of lithium niobate crystals // *Phys. Status Solidi A*. 2004. Vol. 201. N. 2. P. 253–283
2. *Jia Y., Wang L., Chen F.* Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives // *Appl. Phys. Rev.* 2021. Vol. 8, 011307.
3. *Vazimali M. G., Fathpour S.* Applications of thin-film lithium niobate in nonlinear integrated photonics // *Advanced Photonics*. 2022. Vol. 4. N. 3, 034001.
4. *Mahapatra A., Robinson W. C.* Integrated optic ring resonators made by proton exchange in lithium niobate // *Applied Optics*. 1985. Vol. 24. N. 15. P. 2285–2286
5. *Bahadori M. et al.* High performance fully etched isotropic microring resonators in thin film lithium niobate on insulator platform // *Optics Express*. 2019. Vol. 27. N. 15. P. 22025–22039.
6. *Melloni A. et al.* The role of index contrast in dielectric optical waveguides // *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 2009. Vol. 34. N. 4. P. 421–437
7. *Zhu D. et al.* Integrated photonics on thin film lithium niobate // *Advances in Optics and Photonics*. 2021. Vol. 13. N. 2. P. 242–352.
8. *Котов Д. А. и др.* Технологические процессы осаждения и травления в технологии изготовления ИМС и МЭМС. Минск: БГУИР, 2020. 68 с.
9. *Hu C. et al.* High-efficient coupler for thin film lithium niobate waveguide devices // *Optics Express*. 2021. Vol. 29. N. 4. P. 5397–5406.
10. *Liu Y. et al.* Low  $V_{\pi}$  thin-film lithium niobate modulator fabricated with photolithography // *Optics Express*. 2021. Vol. 29. N. 5. P. 6320–6329.
11. *Saha S. et al.* Fabrication and characterization of optical devices on lithium niobate on insulator chips // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 140. P. 183–186
12. *Kaufmann F. et al.* Redeposition-free inductively coupled plasma etching of lithium niobate for integrated photonics // *Nanophotonics*. 2023. Vol. 12. N. 8. P. 1601–1611.
13. *Ulliac G. et al.* Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application // *Optical Materials*. 2016. Vol. 53. P. 1–5.
14. *Гуляев В. и др.* Высокоскоростное плазмохимическое травление ниобата лития // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12, № 4. С. 360–368.
15. *Kozlov A. et al.* Reactive ion etching of X-Cut  $\text{LiNbO}_3$  in an ICP/TCP system for the fabrication of an optical ridge waveguide // *Appl. Sci.* 2023. Vol. 13. N. 4, 2097
16. *Baghban M. A. et al.* Low-loss ridge waveguides in thin film lithium niobate on-insulator (LNOI) fabricated by reactive ion etching // *OSA Technical Digest*. 2016, ITu1A.2.
17. *Li X. P. et al.* Low-loss bent channel waveguides in lithium niobate thin film by proton exchange and dry etching // *Opt. Mat. Exp.* 2016. Vol. 8. N. 5. P. 1322–1327
18. *Осунгов А. А.* Разработка технологии скоростного глубокого плазмохимического травления монокристаллического кварца, карбида кремния и ниобата лития при малой мощности: дис. канд. техн. наук. СПб.: Санкт-Петербургский

- политехнический университет Петра Великого, 2018. 146 с.
19. *Osipov A. A., Alexandrov S. E., Iankevich G. A.* The effect of a lithium niobate heating on the etching rate in SF<sub>6</sub> ICP plasma // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6. N. 4, 046306.
  20. *Osipov A. A. et al.* Deep etching of LiNbO<sub>3</sub> using inductively coupled plasma in SF<sub>6</sub>-based gas mixture // *J. Microelectromechanical Syst.* 2020. Vol. 30. P. 90–95
  21. *Mohamedelhassan A.* Fabrication of Ridge Waveguides in Lithium Niobate. Master of Science Thesis. Stockholm: School of Engineering Science, KTH. 2012. 67 p.
  22. *Chang Chun-Ming et al.* A parametric study of ICP-RIE etching on a lithium niobate substrate // *Proc. of the 10th IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*. 2015. P. 485–486.
  23. *Haasz A. A., Auciello O., Stangeby P. C.* Review of Synergism's in Materials Erosion Due to Multi-species Impact. Ontario: Ontario Hydro, 1985. 62 p.
  24. *Гуляев В. В.* Исследование кинетики и механизмов взаимодействия газоразрядной фторсодержащей плазмы с поверхностью LiNbO<sub>3</sub>: дис. канд. техн. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2011. 136 с.
  25. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. Термодинамика и статистическая физика. т. II. М.: Наука, 1990. 591 с.
  26. *Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. (ред.)* Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
  27. *Coburn J. W., Winters H. F.* Plasma etching – A discussion of mechanisms // *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. Vol. 16. N. 391. P. 391–403.
  28. *Neidhart T. et al.* Potential sputtering of lithium fluoride by slow multicharged ions // *Phys. Rev. Letters*. 1995. Vol. 74. N. 26. P. 5280–5283.
  29. *Воробьев А. Х., Богданов А. В.* Кинетика нелинейных химических систем. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 2019. 158 с.
  30. *Chen F., Chang J.* Principles of plasma processing. Plenum: University of California, 2002. 249 p.
  31. *Franz G.* Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology. Berlin: Springer, 2009. 734 p.
  32. *Белокрылов М., Козлов А., Константинов Ю.* Особенности плазмохимического травления ниобата лития для создания интегрально-оптических модуляторов с гребенчатыми волноводами // *Первая миля*. 2021. № 8. С. 62–67.
  33. *Асиновский Л., Никулин Д., Васильев В.* Определение толщины пленок методом спектроскопической рефлектометрии с использованием алгоритмов быстрого преобразования Фурье // *Наноиндустрия*. 2019. Т. 12. № 5. С. 260–268.
  34. *Троян В. И., Пушкин М. А., Борман В. Д., Тронин В. Н.* Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела. М.: Изд-во МИФИ, 2008. 260 с.
  35. *Vincent B.* International XPS database. (Электронный ресурс). URL: <https://xpsdatabase.net/lithiumspectra-linbo3-lithium-niobate-singlecrystal/> (дата обращения: 23.12.2023).
  36. *Nojiri K.* Dry Etching Technology for Semiconductors. Tokyo: Springer. 2015. 126 p.
  37. *Wang Shiang-Bau, Wendt A. E.* Sheath thickness evaluation for collisionless or weakly collisional bounded plasmas // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1999. Vol. 27. N. 5. P. 1358–1365.
  38. *Osipov A. A., et al.* Using OES to measurement of electron temperature of SF<sub>6</sub>/Ar gas mixture of ICP discharges // *J. Phys: Conf. Series*. 2020. Vol. 1679, 022006.
  39. *Cardinaud C.* ICP reactors for plasma processing // *Vide Science Technique et Applications*. 1999. Vol. 44. N. 291. P. 20–40.
  40. *Волков А. В.* Исследование технологических режимов плазменного ионнохимического травления на установке “Caroline PE15”. Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун-т., 2013. 89 с.
  41. *Gottscho R., Jurgensen C., Vitkavage D.* Microscopic uniformity in plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol.* 1992. Vol. 10. P. 2133–2147
  42. *Mayer T. M., Barker R. A.* Simulation of plasma assisted etching processes by ion beam techniques // *J. Vac. Sci. Technol.* 1982. Vol. 21. P. 757–763.

## References

1. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals. *Phys. Status Solidi A*, 2004, vol. 201, no. 2, pp. 253–283.
2. Jia Y., Wang L., Chen F. Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives. *Appl. Phys. Rev.*, 2021, vol. 8, 011307.
3. Vazimali M. G., Fathpour S. Applications of thin-film lithium niobate in nonlinear integrated photonics. *Advanced Photonics*, 2022, vol. 4, no. 3, 034001.
4. Mahapatra A., Robinson W. C. Integrated optic ring resonators made by proton exchange in lithium niobate. *Applied Optics*, 1985, vol. 24, no. 15, pp. 2285–2286.
5. Bahadori M. et al. High performance fully etched isotropic microring resonators in thin film lithium niobate on insulator platform. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 15, pp. 22025–22039.
6. Melloni A. et al. The role of index contrast in dielectric optical waveguides. *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, 2009, vol. 34. no. 4, pp. 421–437.
7. Zhu D. et al. Integrated photonics on thin film lithium niobate. *Advances in Optics and Photonics*, 2021, vol. 13, no. 2, pp. 242–352.
8. Kotov D. A. et al. *Tekhnologicheskie protsessy osazhdeniia i travleniia v tekhnologii izgotovleniia IMS i MEMS* [Technological processes of deposition and etching in IC and MEMS manufacturing technology]. Minsk: BSUIR, 2020. 68 p. (In Russian).

9. Hu C. et al. High-efficient coupler for thin film lithium niobate waveguide devices. *Optics Express*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 5397–5406.
10. Liu Y. et al. Low  $V_{\pi}$  thin-film lithium niobate modulator fabricated with photolithography. *Optics Express*, 2021, vol. 29, no. 5, pp. 6320–6329.
11. Saha S. et al. Fabrication and characterization of optical devices on lithium niobate on insulator chips. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 140, pp. 183–186
12. Kaufmann F. et al. Redeposition-free inductively coupled plasma etching of lithium niobate for integrated photonics. *Nanophotonics*, 2023, vol. 12, no. 8, pp. 1601–1611.
13. Ulliac G. et al. Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application. *Optical Materials*, 2016, vol. 53, pp. 1–5.
14. Gulyaev V. V. et al. High-rate plasma-chemical etching of lithium niobate. *Condensed Matter and Interphases*, vol. 12, no. 4, pp. 360–368 (In Russian).
15. Kozlov A. et al. Reactive Ion Etching of X-Cut  $\text{LiNbO}_3$  in an ICP/TCP System for the Fabrication of an Optical Ridge Waveguide. *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 4, 2097.
16. Baghban M. A. et al. Low-loss ridge waveguides in thin film lithium niobate on-insulator (LNOI) fabricated by reactive ion etching. *OSA Technical Digest*, 2016, ITu1A.2.
17. Li X. P. et al. Low-loss bent channel waveguides in lithium niobate thin film by proton exchange and dry etching. *Opt. Mat. Exp.*, 2016, vol. 8, no. 5, pp. 1322–1327
18. Osipov A. A. *Razrabotka tekhnologii skorostnogo glubokogo plazmokhimicheskogo travleniia monokristallicheskogo kvartza, karbida kremniia i niobata litiia pri maloi moshchnosti* [Development of technology for high-speed deep plasma-chemical etching of single-crystal quartz, silicon carbide and lithium niobate at low power]. Cand. tech. sci. thesis. St. Petersburg, 2018. 146 p. (In Russian).
19. Osipov A. A., Alexandrov S. E., Iankevich G. A. The effect of a lithium niobate heating on the etching rate in  $\text{SF}_6$  ICP plasma. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no. 4, 046306.
20. Osipov A. A. et al. Deep etching of  $\text{LiNbO}_3$  using inductively coupled plasma in  $\text{SF}_6$ -based gas mixture. *J. Microelectromechanical Syst.*, 2020, vol. 30, pp. 90–95.
21. Mohamedelhassan A. *Fabrication of Ridge Waveguides in Lithium Niobate*. Master of Science Thesis. Stockholm: School of Engineering Science, KTH, 2012. 67 p.
22. Chang Chun-Ming et al. A parametric study of ICP-RIE etching on a lithium niobate substrate. *Proc. of the 10th IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2015, pp. 485–486.
23. Haasz A. A., Auciello O., Stangeby P. C. *Review of Synergism's in Materials Erosion Due to Multi-species Impact*. Ontario: Ontario Hydro, 1985. 62 p.
24. Gulyaev V. V. *Issledovanie kinetiki i mekhanizmov vzaimodeistviia gazorazriadnoi ftorsoderzhashchei plazmy s poverkhnost'iu  $\text{LiNbO}_3$*  [Study of the kinetics and mechanisms of interaction of gas-discharge fluorine-containing plasma with the  $\text{LiNbO}_3$  surface] Cand. tech. sci. thesis. Voronezh, 2011. 136 p. (In Russian).
25. Sivukhin D. V. *Obshchiy kurs fiziki. T. 2. Termodinamika i statisticheskaya fizika* [General Physics Course. Vol. 2. Thermodynamics and Statistical Physics]. Moscow: Nauka, 1990. 591 p. (In Russian).
26. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z., Radzig A. A. *Handbook of Physical Quantities*. Boca-Raton: CRC Press, 1997. 1548 p.
27. Coburn J. W., Winters H. F. Plasma etching – A discussion of mechanisms. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, vol. 16, no. 391, pp. 391–403.
28. Neidhart T. et al. Potential Sputtering of Lithium Fluoride by Slow Multicharged Ions. *Phys. Rev. Letters*, 1995, vol. 74, no. 26, pp. 5280–5283.
29. Vorobyev A. Kh., Bogdanov A. V. *Kinetika Nelineinykh Khimicheskikh Sistem* [Kinetics of Nonlinear Chemical Systems.]. Moscow: Moscow State University, 2019. 158 p. (In Russian)
30. Chen F., Chang J. *Principles of Plasma Processing*. Plenum: University of California. 2002. 249 p.
31. Franz G. *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Berlin: Springer. 2009. 734 p.
32. Belokrylov M., Kozlov A., Konstantinov Yu. Peculiarities of lithium niobate plasmonochemical etching for development of integrated optical modulators with comb waveguides. *Last Mile*, 2021, no. 8, pp. 62–67. (In Russian).
33. Asinovski L., Nikulin D., Vasiljev V. Film thickness determination by spectroscopic reflectometry method using Fourier fast transform algorithms. *Nanoindustry*, 2019, vol. 12, no. 5, pp. 260–268 (In Russian).
34. Troian V. I., Pushkin M. A., Borman V. D., Troinin V. N. *Fizicheskie osnovy metodov issledovaniia nanostruktur i poverkhnosti tverdogo tela* [Physical foundations of methods for studying nanostructures and solid surfaces]. Moscow: MEPhI, 2008. 260 p. (In Russian).
35. Vincent B. *International XPS database*. [Electronic Resource]. URL: <https://xpsdatabase.net/lithiumspectra-linbo3-lithium-niobate-singlecrystal/> (Access date: 23 Dec 2023).
36. Nojiri K. *Dry Etching Technology for Semiconductors*. Tokyo: Springer, 2015. 126 p.
37. Wang Shiang-Bau, Wendt A. E. Sheath Thickness Evaluation for Collisionless or Weakly Collisional Bounded Plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1999, vol. 27, no. 5, pp. 1358–1365.

38. Osipov A. A., et al. Using OES to measurement of electron temperature of SF<sub>6</sub>/Ar gas mixture of ICP discharges. *J. Phys: Conf. Series*, 2020, vol. 1679, 022006.
39. Cardinaud C. ICP reactors for plasma processing. *Vide Science Technique et Applications*, 1999, vol. 44, no. 291, pp. 20–40.
40. Volkov A. V. *Issledovanie tekhnologicheskikh rezhimov plazmennogo ionnohimicheskogo travleniia na ustanovke "Caroline PE15"* [Study of technological modes of plasma ion-chemical etching on the "Caroline PE15" installation]. Samara: Samara State Aerospace University, 2013. 89 p. (In Russian).
41. Gottscho R., Jurgensen C., Vitkavage D. Microscopic uniformity in plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, vol. 10, pp. 2133–2147.
42. Mayer T. M., Barker R. A. Simulation of plasma assisted etching processes by ion beam techniques. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, vol. 21, pp. 757–763.

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Козлов А. А., Салгаева У. О., Журавлев В. А., Волынцев А. Б. Исследование кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 1. С. 56–71. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-56-71

**Please cite this article in English as:**

Kozlov A. A., Salgaeva U. O., Zhuravlev V. A., Volyntsev A. B. The study of the kinetics of thin-film lithium niobate reactive ion etching in a fluorine-containing plasma. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 1, pp. 56–71. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-56-71

**Сведения об авторах**

1. *Козлов Андрей Андреевич*, аспирант кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, физический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
2. *Салгаева Ульяна Олеговна*, к-т. физ.-мат. наук, научный сотрудник кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, физический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
3. *Журавлев Владимир Андреевич*, магистр кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, физический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
4. *Волынцев Анатолий Борисович*, д-р. физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой нанотехнологий и микросистемной техники, физический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

**Author information**

1. *Andrei A. Kozlov*, Postgraduate Student, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
2. *Uliana O. Salgaeva*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Research Assistant, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
3. *Vladimir A. Zhuravlev*, Master's Student, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
4. *Anatoliy B. Volyntsev*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.