

非晶熔石英表面等离子体刻蚀过程中的表面晶化研究*

王锋¹⁾²⁾ 吴卫东^{1)†} 蒋晓东¹⁾ 唐永建¹⁾

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (重庆交通大学理学院, 重庆 400074)

(2010年10月27日收到; 2011年3月18日收到修改稿)

本工作采用电子回旋共振 (ECR) 低压等离子体刻蚀技术, 刻蚀非晶熔石英表面. Ar/CF_4 为反应气体刻蚀后再经 O 等离子体钝化, 非晶熔石英表面出现晶化现象. 晶化层约几百纳米厚. Ar/CF_4 在 ECR 的电磁场作用下产生 F 离子与 C 离子, F 离子使熔石英表面的 Si-O 共价键断裂, 并释放出 O 离子. C 离子与 O 离子迅速键合生成 CO_2 , 而被断键的 Si 原子与四个 F 原子键合生成气态 SiF_4 . 熔石英原始表面被去除的同时, 在新的表面留下大量不饱和 Si 原子. 不饱和 Si 原子在高温条件下被 O 等离子体钝化, 形成结晶态 α 方石英.

关键词: 非晶态熔石英, 结晶态 α 方石英, 低压等离子刻蚀

PACS: 42.70.Ce, 81.65.Cf, 61.43.Dq, 66.30.Pa

1 引言

随着大型高功率激光系统的建立与发展, 对大面积、高品质、高负载能力熔石英光学元件的需求大大增加. 以美国国家点火装置 (NIF)^[1] 为例, NIF 需要大面积、高品质熔石英光学元件多达 1922 片 ($\Phi 434 \times 46$ mm 以上). 我国惯性约束聚变 (ICF) 事业的星光、神光、原型以及正在建造的神光 III 等大型光学系统同样需要大量高寿命的熔石英光学元件^[2-4]. 熔石英光学元件在前期加工时 (切割、研磨、抛光等), 表面不可避免出现再沉积层 (redemption layer, RL) 与亚表面损伤层 (sub-surface damage layer, SSDL)^[5-13]. 再沉积层含有大量杂质元素 (如 Al, Ce 等)^[10]; 而亚表面损伤层则存在裂缝、空洞等^[11,12]; 此外, 前期加工的力学作用, 将导致元件表面存在较大的残余应力^[13]. 这些因素将导致现有熔石英光学元件难以满足高功率激光系统对光学元件高负载能力以及长寿命的要求. 因此, 光学元件在短波激光下的负载能力已成为制约高功率激光科学发展最大的瓶颈之一, 提高熔石英光学元件品质已成为高功率激光科学领域的研

究重点之一.

熔石英前期加工后, 再进表面精细修饰 (无损去除 RL 与 SSDL) 是提高其品质与使用寿命的有效方法. 电子回旋共振 (ECR)^[14] 低压等离子体刻蚀 (low pressure plasma etching, LPPE) 是高效、无损去除 RL 与 SSDL 的优秀手段. 并且 ECR 方法还广泛应用于薄膜生长、表面修饰, 离子源等领域^[15,16]. 通常, Ar/CF_4 作为反应气体, 在 2.45 GHz 频率微波与 0.0875 T 磁场的作用下, 产生 F 离子与 C 离子等活性离子^[14-16]. 这些活性离子能够与 SiO_2 迅速反应, 生成 SiF_4 与 CO_2 气体并排走, 达到无损去除 RL 与 SSDL 的目的^[13-16]. 然而, 我们的工作惊奇的发现非晶熔石英经过 LPPE 处理后, 表面出现了结晶层. 本文详细研究了 C/F 离子对熔石英材料的刻蚀机理以及非晶材料表面结晶的现象.

2 实验与参数

本工作采用康宁公司熔石英窗口作为处理样品 (CORNING®, 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 4 mm),

* 国家自然科学基金 (批准号: 20903083) 和中国工程物理研究院发展基金 (批准号: 2010B0401056) 资助的课题.

† E-mail: wuweidongding@163.com

采用自制 ECR(微波功率为 2.45 GHz, 磁场强度为 0.0875 T) 产生低压等离子体. 先用 Ar/CF₄ 等离子体处理非晶熔石英窗口, 然后通入 O 等离子体对样品进行钝化, 最终在 20Pa 的氧气气氛条件下自然冷却 (整个等离子体处理过程中, 样品温度保持在 500—600 K). 实验过程中, 微波电流保持为 100 mA, 本底真空度为 2×10^{-3} Pa, 通入反应气体后, 工作压强为 0.5—1 Pa. 具体实验参数如表 1 所示.

表 1 详细实验参数

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
Ar/CF ₄ 流量/sccm	0/0	5/10	5/10	5/10	5/10
Ar/CF ₄ 处理时间/h	0	2	4	6	8
O ₂ 流量/sccm	0	10	10	10	10
O 处理时间/h	0	1/3	1/3	1/3	1/3

采用原子显微镜 (AFM) 测试样品任意 6 点, 观察样

品表面形貌 (测试范围 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$); 采用高分辨透电镜 (HRTEM) 观察被刻蚀表面的截面, 并对观察微区进行 EDX 测试. 采用白光干涉仪测试刻蚀深度与刻蚀后表面均方根粗糙度 (每个样品观测任意 10 个点).

3 结果与讨论

图 1 为刻蚀深度与表面均方根粗糙度随刻蚀时间的变化. 如图 1(a) 所示, 刻蚀深度随时间呈线性增加趋势, 刻蚀速率为 5.27 nm/min, 经过 8 h 刻蚀, 熔石英原始表面可去除 2.5 μm 以上. 未经过刻蚀, 熔石英表面均方根粗糙度为 0.74 nm, 随着刻蚀时间增加, 粗糙度线性缓慢增加, 最高达 1.45 nm(图 1(b)).

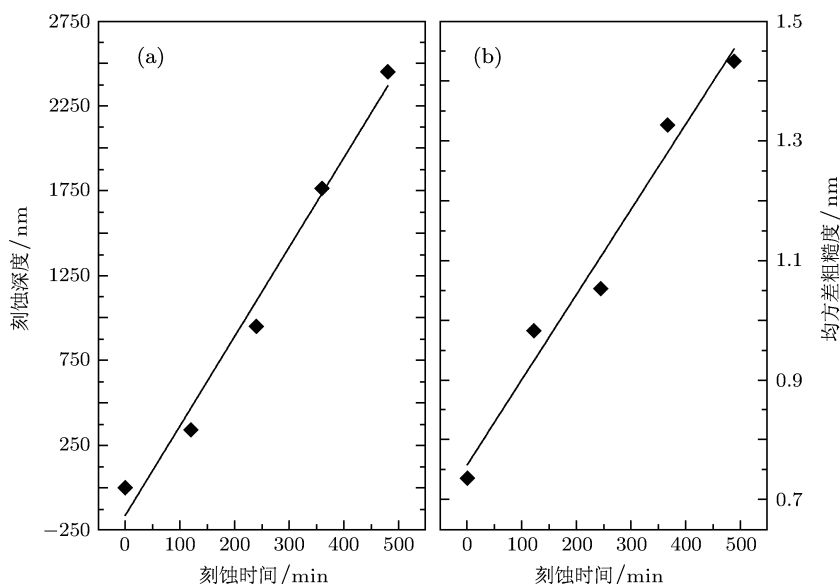


图 1 样品刻蚀深度与表面均方根粗糙度随刻蚀时间的变化 (a) 刻蚀深度 (◆, — 分别表示); (b) 表面粗糙度

图 2 为样品表面 AFM 图片与刻蚀后截面 HRTEM 图像. 图 2(a) 为典型表面 AFM 图片 (4#样品, 6 h Ar/CF₄ 等离子体处理, 20 min O 钝化), 如图所示, 样品表面存在大量排列整齐的微小颗粒, 颗粒尺寸小于 300 nm. 而图 2(b) 表明, 未经过刻蚀的熔石英表面 (1#样品) 是光滑致密的, 没有整齐排列的颗粒. 比较发现, 熔石英表面经过刻蚀后变得疏松, 从而导致了样品表面均方根粗糙度增加. 图 2(c) 为 4#样品截面 HRTEM 图像, 图 2(d) 为 1#样品截面 HRTEM 图像. 从图 2(c) 可以惊奇的发现, 非晶熔石英被等离子体处理后, 表面的截

面 HRTEM 图像 (4#样品) 中出现了结晶物的晶格条纹. 对结晶区域的 EDX 微区分析表明, 结晶区域的成分为 Si 与 O 元素, 并且 Si 与 O 的原子百分比分别为 32.5% 与 67.49%. 由此可以判断, 结晶物为晶粒. 表明非晶熔石英材料经过低压等离子体处理后, 表面会生长出一层纳米 SiO₂ 结晶层. 4#样品 HRTEM 图片中出现晶格条纹的晶面间距分别为 0.225 nm, 0.2048 nm 和 0.234 nm. 根据 Keskar^[17], 并与标准粉末衍射数据库 (PDF 2004) 对比, 可以判断结晶 SiO₂ 为 α 方石英 (四方相, 空间群为 $P41212$, $a = b = 4.957$, $c = 6.8903$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[17]).

图中出现的晶格条纹分别对应于 α 方石英的 (103), (222) 与 (221) 面 (PDF 卡片编号为 89-3607). 然而,

未经过等离子体处理的熔石英样品表面与截面既无晶粒又无晶格条纹出现 (1#, 如图 2(b) 与 (d)).

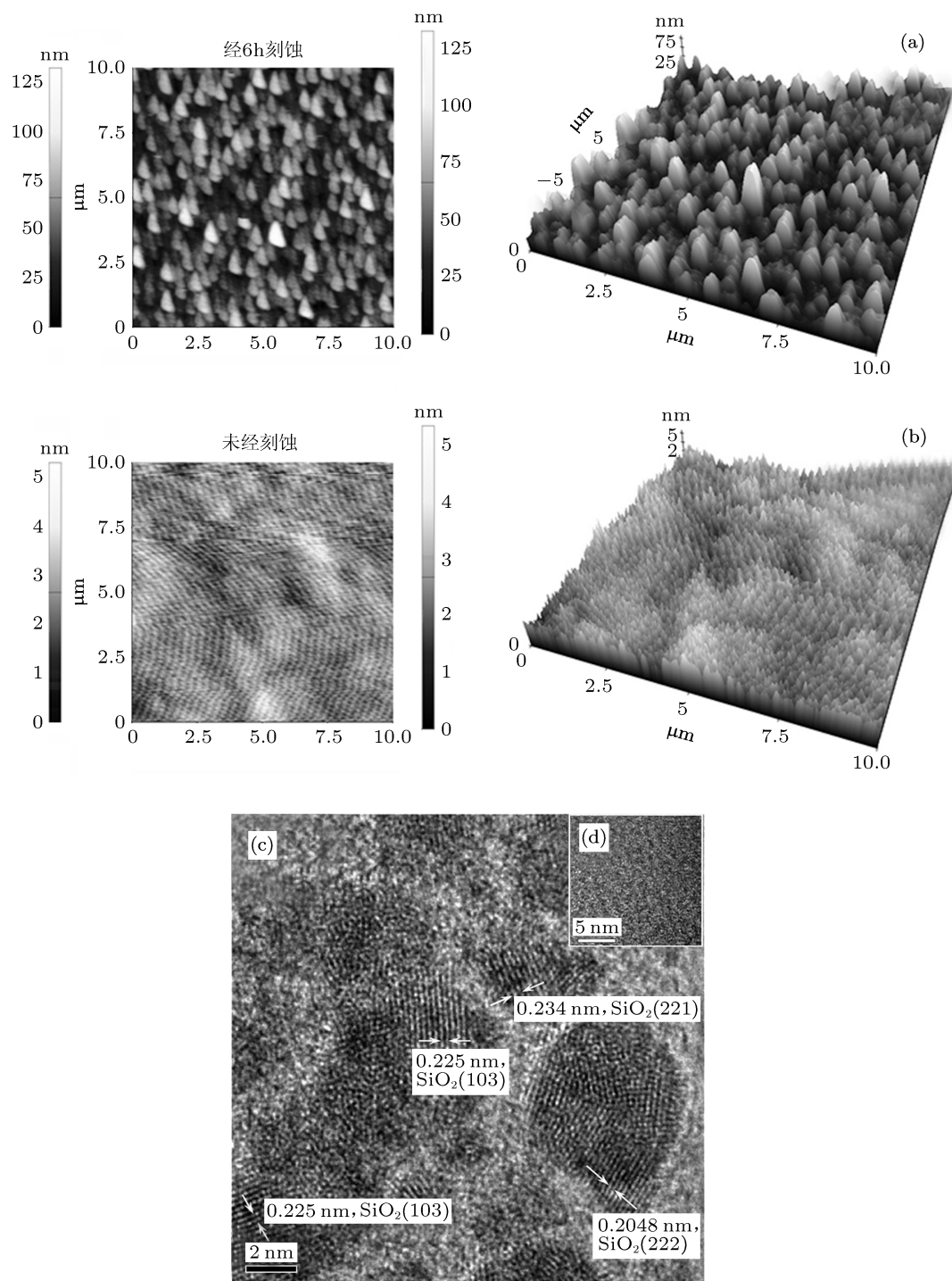


图2 原子力显微镜与高分辨透射电镜图片 (a) 4#样品原子力显微镜图片; (b) 1#样品原子力显微镜图片; (c) 4#样品高分辨透射电镜图片; (d) 1#样品高分辨透射电镜图片

熔石英的主要成分是 SiO_2 , 其结构为无周期性的非晶网络结构 (如图 3(a)), 无论是熔石英体内还是表面, 均不出现晶粒, 并且熔石英表面的 Si 原子均为饱和原子, 不存在悬挂键 (一个饱和 Si 原子有

四个共价 Si—O 键). CF_4 在微波与电磁场作用下产生 F 离子与 C 离子, 熔石英原始表面的 Si—O 键很容易在 F 离子作用下断裂, 释放出 O 离子. 具有活性的 O 离子, 迅速与 C 离子键合, 生成 CO_2 . Si

原子的四个共价键被断裂之后,与F离子键合,生成 SiF_4 分子.所以,熔石英的表面在等离子体作用下,迅速被去除.

然而,在F离子作用下,Si原子的四个共价键不可能同时断裂,并且在F离子气氛下,不饱和的Si原子也不可能与O离子复合,导致在Ar/ CF_4 等离

子体处理后,熔石英表面的骨架里存在大量不饱和Si原子(每个Si原子仅有1—3个共价键).因为熔石英的网络结构,F离子很容易进入骨架内部几百纳米处,最终Ar/ CF_4 等离子体处理后,熔石英表面出现不饱和层(如图3(b)),此时样品表面成分是不符合化学计量比的,其化学式为 SiO_{2-x} .

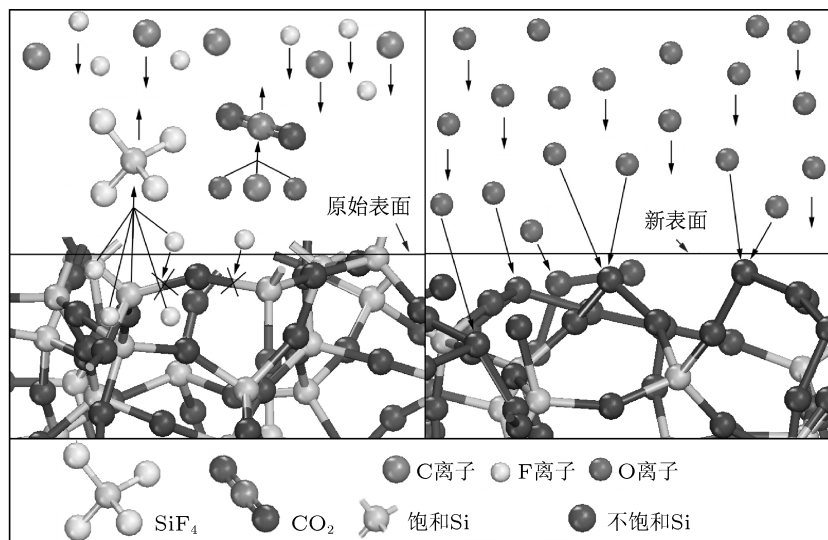


图3 刻蚀与结晶示意图 (a) 刻蚀; (b) 结晶

SiO_{2-x} 具有活性,极易吸附细小的颗粒(原子,离子,团簇等)以此达到饱和.然而,Ar/ CF_4 气体被切断后,样品的表面在真空条件下是难以达到饱和的.Ar/ CF_4 气体切断后,氧气立即通入工作腔,并生成活性氧离子.氧离子在极短时间内与不饱和Si原子键合^[18],并达到饱和.由于Ar/ CF_4 等离子体的加热作用(等离子与样品的热传递,离子与样品的碰撞,剧烈的化学反应作用等),样品的温度逐渐上升到500—600 K.在高温作用下,O离子更容易扩散进入样品的亚表面层,钝化内层不饱和Si原子,使样品最终完全饱和.O离子钝化样品20 min后,样品在20 Pa氧气气氛条件下自然冷却(冷却时间约3 h,降温速率约2 K/min).由于较高的样品温度与较低的降温速率,表面新生成的 SiO_2 有足够的能量与时间扩散、聚集并重构,最终在表面一个微观区域内形成 SiO_2 纳米晶粒.由于熔石英固有的非晶网络结构,且样品温度不是绝对高,因此,经过离子刻蚀,仅在样品新表面处出现 α 方石英的结晶层.由于结晶层的出现,表面由于纳米晶粒形式存在,导致表面均方根粗糙度随刻蚀时间线性缓慢增

加(如图1(b),2(a)).

4 结论

本工作采用ECR低压等离子体技术反应刻蚀非晶熔石英表面.熔石英原始表面被反应去除后,在新表面形成了 α 方石英结晶层.在反应等离子体刻蚀过程中,F离子使熔石英表面Si—O键断裂,并释放出O离子.C离子与释放出的O离子键合生成 CO_2 ,而F离子与断键的Si原子生成 SiF_4 .反应等离子体刻蚀后,熔石英表面以不饱和状态存在,大量不饱和Si原子残留在熔石英网络骨架中.具有悬挂键的Si原子与新通入的O离子键合,在高温的作用下形成结晶态的 α 方石英.最终在非晶熔石英“衬底”上生长出一层结晶态 SiO_2 .

本课题组成员衷心感谢中国工程物理研究院激光聚变研究中心崔旭东研究员对本工作中纳米晶生长过程的指导.感谢中国工程物理研究院激光聚变研究中心马拥军研究员、廖棱博士、李春洪博士以及黄进、周信达、韩尚君、郑直、王凤蕊等同志对本文测试工作的大力支持.

- [1] Campbell J H, Hawley-Fedder R A, Stolz C J, Menapace J A, Borden M R, Whitman P K, Yu J, Runkel M J, Riley M O, Feit M D, Hackel R P 2004 *Proc. SPIE* **5341** 84
- [2] Hua J R, Zu X T, Li L, Xiang X, Chen M, Jiang X D, Yuan X D, Zheng W G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2519 (in Chinese) [花金荣, 祖小涛, 李莉, 向霞, 陈猛, 蒋晓东, 袁晓东, 郑万国 2010 物理学报 **59** 2519]
- [3] Huang J, Jiang X D, Liu H J, Lv H B, Wang H J, Yuan X D, Zheng W G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4677 (in Chinese) [黄进, 蒋晓东, 刘红婕, 吕海兵, 王海军, 袁晓东, 郑万国 2010 物理学报 **59** 4677]
- [4] Wang F R, Huang J, Liu H J, Zhou X D, Jiang X D, Wu W D, Zheng W G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5122 (in Chinese) [王凤蕊, 黄进, 刘红婕, 周信达, 蒋晓东, 吴卫东, 郑万国 2010 物理学报 **59** 5122]
- [5] Liang F, Sun Q, Gingras D, Vallée R, Chin S R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 101903
- [6] Ferris K F, Chick L A, Exarhos G J, Risser S M 1998 *Proc. SPIE* **3244** 142
- [7] Genin F Y, Stolz C J 1996 *Proc. SPIE* **2870** 439
- [8] Kozlowski M R, Tench R J, Chow R, Sheehan L M 1994 *Proc. SPIE* **2253** 743
- [9] Trnch R J, Kozlowski M R, Chow R 1994 *Proc. SPIE* **2253** 596
- [10] Kozlowski M R, Carr J, Hutcheon I, Torres R, Sheehan L, Camp D, Yan M 1998 *Proc. SPIE* **3244** 365
- [11] Brusasco R M, Penetrante B M, Peterson J E, Maricle S M, Menapace J A 2002 *Proc. SPIE* **4679** 48
- [12] Genin F Y, Stolz C J, Kozlowski M R 1997 *Proc. SPIE* **2966** 273
- [13] Fanara C, Shore P, Nicholls J R, Lyford N, Sommer P, Fiske P 2006 *Proc. SPIE* **6273** 62730A
- [14] Suzuki K, Okudaira S, Sakudo N, Kanomata I 1977 *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** 1979
- [15] Geller R 1976 *IEEE. Trans. Nucl. Sci.* **NS-23** 904
- [16] Sakudo N, Tokiguchi K, Koike H, Kanomata I 1977 *Rev. Sci. Instrum.* **48** 762
- [17] Keskar N R, Chelikowsky J R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1
- [18] Cartry G, Magne L, Cernogora G 2000 *J. Phys. D Appl. Phys.* **33** 1303

Surface crystallization of amorphous fused silica during electron cyclotron resonance plasma etching*

Wang Feng¹⁾²⁾ Wu Wei-Dong^{1)†} Jiang Xiao-Dong¹⁾ Tang Yong-Jian¹⁾

¹⁾ (Centre of Laser Fusion Research of CAEP, Mianyang 621900, China)

²⁾ (School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

(Received 27 October 2010; revised manuscript received 18 March 2011)

Abstract

After low pressure fluorine plasma etching and oxygen ion passivation, a crystallized layer composed of SiO₂ nano-crystal grains is observed in an amorphous fused silica surface. The depth of crystallized layer is at least several hundreds nanometers. Fluorine and carbon ion are generated from Ar/CF₄ by the method of electron cyclotron resonance (ECR). F ion breaks Si-O band of initial silica surface layer and releases O ion. Carbon ion combines with oxygen ion, and turns into CO₂, and SiF₄ is generated from fluorine and silicon. After initial surface layer is removed, unsaturated Si atom remains. Si dangling bond recombines with new O ion and then creates crystallized α -cristobalite nano-crystal grains under a high temperature.

Keywords: amorphous fused silica, crystallized α -cristobalite, low pressure plasmas etching

PACS: 42.70.Ce, 81.65.Cf, 61.43.Dq, 66.30.Pa

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20903083), and the Developing Foundation of CAEP of China (Grant No. 2010B0401056).

† E-mail: wuweidongding@163.com