

04; 07

© 1991

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ СЛОЕВ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В СВЧ-РАЗРЯДЕ
ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯЛ.М. Б л и н о в, В.В. В о л о д ь к о,
Л.И. К а г а н о в, А.А. Р а ж а в с к и й

Легирование фтором кварцевого стекла приводит к снижению его показателя преломления и позволяет изготавливать световоды из чистого SiO_2 . Такие волокна оказались наиболее подходящими для многих применений в качестве линий передач и чувствительных элементов волоконно-оптических устройств [1].

Одним из самых эффективных методов приготовления заготовок для таких волокон является плазмохимическое осаждение стекла из паров (PCVD) $SiCl_4$, фторсодержащих газов и O_2 в стационарном СВЧ-разряде. Являясь методом осаждения, осуществляемым при низком давлении, и обладая тем самым всеми достоинствами методов с гетерогенным режимом осаждения, PCVD приближается по производительности к методам, реализуемым при высоких давлениях [2]. Суть метода PCVD состоит в том, что вдоль трубки, по которой течет смесь газов, движется СВЧ-резонатор, создавая газовый разряд в месте своего расположения и инициируя тем самым химические превращения и осаждение пленки стекла. Вся система поддерживается при температуре 1200 °C с целью исключения внедрения хлора в растущую пленку.

При подборе режимов на технологической установке получались стекла с низким содержанием фтора, мутные слои. Оказалось, что хорошее качество заготовок достигается лишь в узком интервале вводимых в плазму мощностей для каждого определенного значения расхода газов и давления. Исследованию этого обстоятельства посвящена данная работа. По нашему мнению, оно обусловлено тремя факторами.

Первым является особенность наблюдаемой экспериментально формы профиля толщины осажденного слоя SiO_2 на внутренней поверхности цилиндрической трубки в стационарном разряде с движением газа (см. пример на рис. 1). Максимум толщины находится предельно близко к началу разряда. Плавное уменьшение толщины слоя вниз по потоку хорошо описывается диффузией радикалов SiO и Si , ответственных за рост пленки [2], с учетом движения газа. Такая форма профиля является инвариантной по отношению к величине вводимой в плазму мощности в том смысле, что она не меняется с изменением последней и всегда „привязана“ к началу разряда. Это обстоятельство связано, на наш взгляд, с высокими

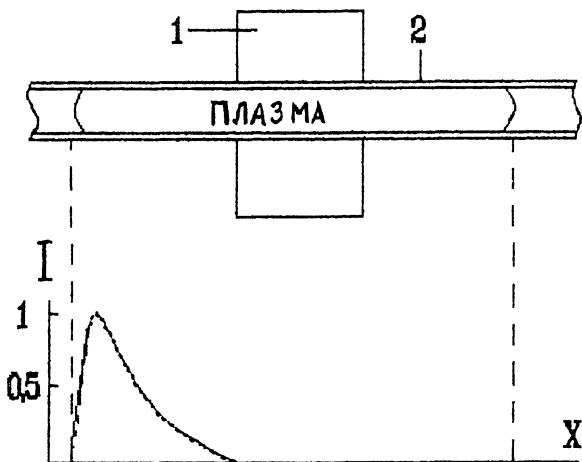


Рис. 1. Профиль толщины осажденного слоя чистого SiO_2 (I , отн. ед.): 1 - резонатор, 2 - разрядная трубка. Направление потока - слева направо, X - координата вдоль потока.

скоростями диссоциации SiCl_4 и последующего окисления. (Диссоциация тетрахлорсилана является начальным этапом превращений, т.к. непосредственное окисление SiCl_4 и высших радикалов невозможно из-за дефицита энергии. $K_{dis} \geq 10^{-7}$ см³/с, по нашим оценкам). Спад профиля, обусловленный диффузией образовавшихся частиц, определяется концентрацией газа и его скоростью.

Вторым важным обстоятельством является поведение концентрации электронов N_e на входе в разрядную зону. На рис. 2 представлены распределения концентрации электронов вдоль потока газа при давлении 1.3 Тор для различных значений мощности, полученные в разряде O_2 на установке, описание которой приведено в [3]. Из рисунка видно, что с увеличением мощности объем плазмы монотонно возрастает, а нарастание N_e в граничной зоне разряда, начиная с мощности 40 Вт, становится более пологим. Такое поведение наблюдалось для всех исследуемых давлений (1-5 Тор) в кислороде, аргоне и воздухе. Оно наблюдалось также при изменении расхода газов и смене направления потока, при которой менялась картина распределения напряженности СВЧ-поля, поскольку конструкция резонатора не симметрична. Последний факт позволяет предположить, что крутизна профиля N_e на входе в реакционную зону, начиная с некоторого критического значения вкладываемой в разряд мощности, уменьшается в разряде с резонатором любой конструкции.

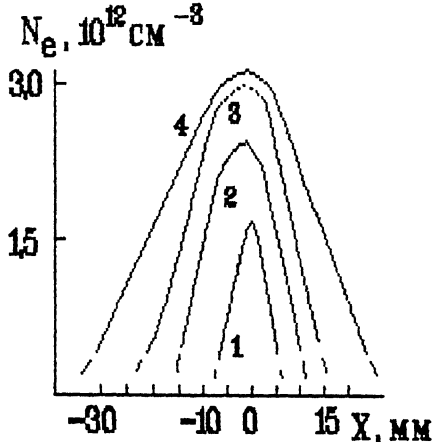


Рис. 2. Распределение N_e вдоль потока при различных значениях вкладываемой мощности: 1 - 7 Вт, 2 - 20 Вт, 3 - 40 Вт, 4 - 75 Вт. Диаметр разрядной трубки - 6.5 мм, расход газа - $1.3 \text{ см}^3/\text{с}$. Направление оси X совпадает с направлением потока, $X=0$ соответствует центру резонатора.

Третьим важным фактором является низкая для рассматриваемых условий скорость диссоциации фторсодержащих добавок. В связи с тем, что разряд в SF_6 и других фторидах (CF_4 , C_2F_6 , CCl_2F_2 , F_2) благодаря своему широкому применению в плазмохимическом травлении интенсивно изучается, известен широкий набор сечений элементарных процессов в них [4]. Однако в настоящее время в литературе имеются противоречивые данные о механизме диссоциации соединений, содержащих фтор. Согласно предложенной в [5] модели, основным каналом образования атомарного фтора в разряде SF_6 является ударная диссоциация через электронно-возбужденные состояния молекул, а не диссоциативное прилипание, роль которого уменьшает обратная реакция. Благодаря этому степень и скорость диссоциации в разрядах SF_6 и CF_4 относительно малы, т.к. пороги электронного возбуждения высоки: 12.5 эВ для CF_4 и 10 эВ для SF_6 . Если предположить, что процессы разложения идут через диссоциативное прилипание, то и здесь можно заключить, что константа скорости диссоциации SF_6 значительно ниже, чем та же величина для $SiCl_4$. Сечения диссоциативного прилипания CCl_4 и SF_6 известны: $1.2 - 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ соответственно, при нулевых энергиях электронов; а из результатов работы [6], где наблюдалась более высокая степень диссоциации при одинаковых разрядных условиях в тетрахлорсилане по сравнению с тетрахлорметаном,

следует, что скорость диссоциации $SiCl_4$ выше, чем для CCl_4 . Таким образом, при любом механизме диссоциации разложение тетрахлорсилана происходит быстрее, нежели образование атомов фтора.

Для того, чтобы получить максимальную однородность легирования фтором, нужно положение максимума его концентрации приблизить ко входу газа в разряд, т.е. уменьшить время диссоциации фторсодержащей добавки $\tau \sim (K_{dis} \cdot N_e)^{-1}$, следовательно,

N_e должна быть высока. Чем выше крутизна ее распределения в передней граничной зоне разряда, тем ближе максимум концентрации фтора приближается к максимума SiO . При малых энергозкладах (7 Вт для давления 1.3 Тор, см. рис. 2) фтор не успевает образоваться в заметном количестве. При средних (30-35 Вт) энергозкладах реализуются оптимальные условия. Начиная с критических значений мощности (40 Вт), когда распределение плотности плазмы становится более пологим, начинается процесс удаления месторасположений максимумов концентраций SiO и F . При этом появляется участок зоны осаждения, где поток SiO на стенку трубки уже мал, а поток F максимален, и при движении резонатора получают слои почти чистого стекла, перемешанные со слоями, переобогащенными фтором; осажденное стекло получается мутным. При очень больших энергозкладах профили распределения SiO и F совсем отрываются друг от друга, что приводит к травлению уже осажденного материала.

Проведенное рассмотрение позволяет сформулировать принцип оптимизации в методе PCVD - приближение максимумов распределения концентраций SiO , Si и F вдоль потока, которое обеспечивает наилучшее качество легированных слоев SiO_2 . Это может быть достигнуто при реализации такой конструкции резонатора, которая обеспечивает максимальный удельный энергозклад на входе в зоне реакции.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Takahashi H., Oyobe A., Kosuge M., Setaka R. Characteristics of Fluorine-Doped Silica Glass. - Proc. 12th European Conf. on Optical Commun., Barcelona, Spain, Sept. 22-25, 1986, Technical Digest, V.1, P.3-6.
- [2] Hunlich Th., Bauch H., Kersten R.F. // J. Opt. Commun. 1987. V. 8. N 4. P. 122-129.
- [3] Блинов Л.М., Володько В.В., Каганов Л.И., Капустин В.В., Ражавский А.А.

Тез. докл. У Всес. конф. по физике газового разряда. Омск.
1990. Т. 2. С. 19-20.

- [4] K l e i n e L.E., D a v i e s D.K.,
C h e n C.L., C h a n t r y P.J. // J. Appl.
Phys. 1979. V. 50. N 11. P. 6789-6796.
- [5] K l e i n e L.E. // Bull. Am. Phys. Soc. 1984.
V. 86. N 2. P. 151-159.
- [6] T i l l e r H.-J., G o b e l R., F u h r U. //
Beitr. Plasma-phys. 24 (1984). P. 487-
497.

Институт
радиотехники и электроники
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
20 августа 1991 г.

СПИ, Самара