



ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ДВУХСТОРОННЕГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

REGULARITIES AND FEATURES OF TWO-SIDED PLASMA-CHEMICAL ETCHING OF OPTICAL GLASS PARTS

УДК 533.924, 621.7-4, 621.9, 67.02, 681.7.026.5; ВАК 05.16.08; DOI: 10.22184/1993-8578.2018.80.1.50.62

С.Одинокоев*, д.т.н.; Г.Сагателян*, д.т.н.; К.Бугорков*; Е.Дроздова* / h_sagatelyan@mail.ru
S.Odinokov*, D.Sc.; G.Sagatelyan*, D.Sc.; K.Bugorkov*; E.Drozдова*

Рассмотрено одновременное формирование функционального рельефа на обеих рабочих поверхностях оптических плоскопараллельных пластин при изготовлении дифракционных и голограммных оптических элементов. Исследованы технологические возможности плазмохимического травления стекла с размещением заготовки в объеме плазмы и применением установки диодного типа с вынесенным планарным индуктором. Показано, что ограничивающим качеством травления фактором является отвод продуктов химических реакций от обрабатываемой поверхности. Для боросиликатного оптического стекла достигнута скорость травления 100 нм/мин.

The simultaneous formation of the functional reliefs on both of the two working surfaces of optical plane-parallel wafers is considered in relation to manufacturing of diffractive and holographic optical elements. The technological possibilities of plasma-chemical etching of glass are investigated for the case of placement the workpiece in the plasma volume and using the diode type device with an outboard planar inductor. It is shown that the quality-limiting factor is the withdrawal of products of chemical reactions from the treated surface. The etching rate of 100 nm/min for borosilicate optical glass was achieved.

Плазмохимическое травление (ПХТ) стекла получило широкое распространение в оптической промышленности при изготовлении дифракционных или голограммных оптических элементов (ДОЭ/ГОЭ) [1]. Максимальная высота рельефа (глубина впадин) оптических деталей составляет 1–2 мкм. Считается, что для дифракционных оптических элементов нужен рельеф с вертикальными стенками, получаемый анизотропным травлением. Тем не менее наклонные боковые стенки рельефа создают дополнительные возможности формирования изображения [2].

В настоящее время появились конструкции ДОЭ/ГОЭ, содержащие функциональный рельеф на обеих рабочих плоскостях плоскопараллельной пластины [3]. При изготовлении таких деталей целесообразно заменить две операции одно-стороннего ПХТ на одну операцию двухстороннего

ПХТ. Такой вид травления возможен, если обрабатываемую заготовку поместить непосредственно в плазму, образованную высокочастотным разрядом [4]. Соответствующие установки, как заявляют их изготовители, например, компания Diener electronic, обеспечивают возможность ПХТ кварца, хотя и предназначены в основном для таких операций как снятие остатков фоторезиста или удаление тонкопленочных покрытий. К рассматриваемому классу оборудования относится и установка RIE-300 производства фирмы Torr International. Конструктивно она содержит вынесенный за пределы рабочей камеры планарный индуктор в виде плоской спиральной антенны, формирующей высокочастотную диодную систему.

Целью данной работы являлось выявление технологических возможностей ПХТ силикатных

* МГТУ им. Н.Э.Баумана / Bauman MSTU.



стекло при контактировании плазмы с обеими сторонами заготовки и определение путей совершенствования соответствующей технологической операции.

АНАЛИЗ СТАДИЙ ПХТ

Теория ПХТ [4] рассматривает сухое травление как последовательность химических реакций. Основными стадиями сухого травления являются доставка молекул рабочего газа в зону плазмы газового разряда, переход молекул рабочего газа в газовом разряде в энергетические и химически активные частицы, доставка таких частиц к поверхности обрабатываемого материала, их взаимодействие с поверхностью обрабатываемого материала, а также отвод продуктов взаимодействия от поверхности обрабатываемого материала.

На эффективность доставки молекул рабочего газа в зону плазмы газового разряда влияет взаимное расположение обрабатываемых поверхностей образца и точки ввода газов в рабочую камеру (см. рисунок). Кроме того, доставке молекул рабочего газа препятствуют зауженные области в рабочей камере, образуемые держателем образца, позиционирующим приспособлением и полкой-носителем.

Переход молекул рабочего газа в газовом разряде в энергетические и химически активные частицы происходит благодаря тому, что спиральная антенна, являющаяся катушкой индуктивности, запускает вдоль оси z в плазму электромагнитную волну, которая затухает по экспоненте. Глубину проникновения электрического поля в плазму обычно

характеризуют величиной, обратной коэффициенту затухания этой волны δ . В свою очередь, величина δ определяется мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости плазмы.

Оценочные расчеты, методика которых приводится в специализированной литературе [5], проводили применительно к установке RIE-300. Было принято, что на антенну подается напряжение с частотой $f = 13,56$ МГц, в качестве химически активного газа используется элегаз SF_6 , а давление в рабочей камере составляет $p = 10-100$ Па [4]. По результатам расчетов частота столкновений электронов с нейтральными частицами составила $v_m = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ в то время как круговая частота напряжения, подаваемого на антенну, $\omega = 10^8 \text{ с}^{-1}$. Оказывается, что $v_m \gg \omega$, то есть мы имеем дело со случаем плазмы высокого давления. Далее, оценив круговую частоту осцилляций плазмы величиной $\omega_{pe} = 2\pi f_{pe} = 6 \cdot 10^{10}$ Гц, получили ориентировочно глубину проникновения электрического поля в плазму $\delta = 7$ см. Эта величина примерно равна размеру (длине L , указанной на рисунке) рабочей камеры. Условие $\delta \approx L$ соответствует плазме низкой плотности.

В случае плазмы высокого давления и низкой плотности лимитирующим фактором является минимальный ток и, соответственно, минимальная мощность, подаваемая на антенну для возбуждения индуктивно связанной плазмы. Для рассматриваемой установки RIE-300 ограничением, а следовательно, и лимитирующим условием перехода молекул рабочего газа в химически активные частицы, является подаваемая на антенну максимальная мощность $W_{max} = 300$ Вт.

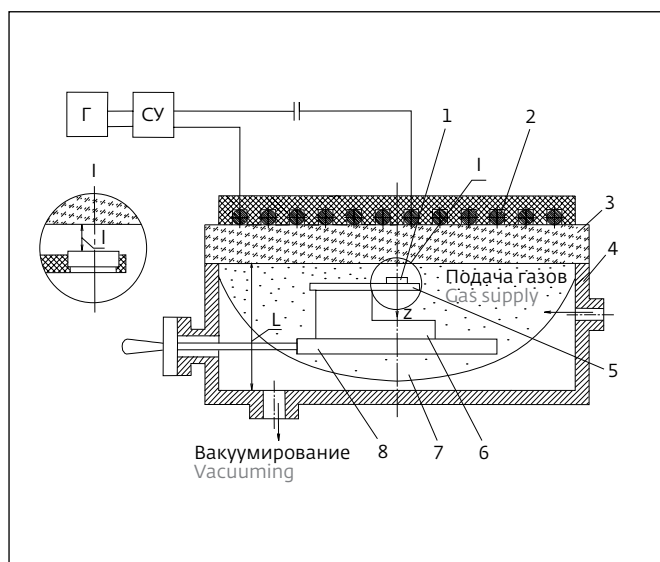
Plasma-chemical etching (PCE) of glass has become widespread in the optical industry in the manufacture of diffractive or holographic optical elements (DOE/GOE) [1]. The maximum height of the relief (the depth of the hollows) of the optical parts is 1 to 2 μm . It is believed that the diffractive optical elements need a relief with vertical walls, obtained by anisotropic etching. Nevertheless, the inclined side walls of the relief create additional opportunities for image formation [2].

At the present time, DOE/GOE designs have been developed that

contain a functional relief on both working planes of a plane-parallel plate [3]. When manufacturing such parts, it is advisable to replace two single-sided PCE operations with one two-sided PCE operation. This type of etching is possible if the workpiece to be processed is placed directly in a plasma formed by a high-frequency discharge [4]. Appropriate machines, as claimed by their manufacturers, for example by Diener electronic, provide the possibility of PCE of quartz, although they are intended mainly for such operations as

photoresist stripping or removal of thin-film coatings. The RIE-300 system manufactured by Torr International belongs to this class of equipment. It contains a planar inductor brought out of the working chamber in the form of a flat helical antenna that forms a high-frequency diode system.

The purpose of this work was to determine the technological capabilities of PCE of silicate glasses when plasma contacts with both sides of the workpiece and the ways to improve the corresponding processes.

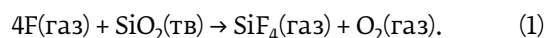


Расположение образца в камере установки RIE-300: 1 – образец; 2 – плоская спиральная антенна; 3 – кварцевое окно; 4 – вакуумная камера; 5 – держатель образца; 6 – позиционирующее приспособление; 7 – плазма ВЧ-разряда; 8 – полка; Г – генератор; СУ – согласующее устройство
Position of sample in chamber of RIE-300: 1 – sample; 2 – flat helical antenna; 3 – quartz window; 4 – vacuum chamber; 5 – sample holder; 6 – positioning device; 7 – high-frequency discharge plasma; 8 – shelf; Г – generator; СУ – matching device

Химически активными частицами служат атомы фтора, которые образуются в условиях плазмы при распаде молекул элегаза SF_6 на радикалы SF_5 , SF_4 , SF_2 , молекулы F_2 и атомы F [5], причем в плазме

молекулы фтора F_2 также распадаются на атомы. Механизм доставки образовавшихся атомов фтора к обрабатываемой поверхности и отвод от нее продуктов взаимодействия определяется соотношением между размерами камеры и длиной свободного пробега молекул, которая зависит от давления в вакуумной камере и компонентов газовой смеси. Расчет по рекомендуемым формулам [5] показывает, что для указанного выше диапазона давлений, характерного для установок рассматриваемого типа, длина свободного пробега составляет $\lambda = 0,05-0,5$ мм. Эта величина намного меньше размеров камеры, следовательно, доставка химически активных частиц к обрабатываемой поверхности и отвод от нее продуктов взаимодействия происходят по механизму диффузии.

Взаимодействие энергетических и химически активных частиц с поверхностью оптического стекла включает в себя удаление обрабатываемого материала при протекании химической реакции с образованием тетрафторида кремния:



Однако оптическое стекло (за исключением плавленого кварца) содержит в своем составе не только диоксид кремния, но и множество других соединений, например, оксиды бора, натрия, калия и т.д. Кроме того, воздействию химически активных частиц подвергается не только собственно стекло, но и материал маски, применяемой для создания требуемого рисунка на обрабатываемой поверхности.

ANALYSIS OF PCE STAGES

The PCE theory [4] considers dry etching as a sequence of chemical reactions. The main stages of dry etching are the delivery of working gas molecules to the gas discharge plasma zone, the transfer of working gas molecules in a gas discharge into energetically and chemically active particles, the delivery of such particles to the surface of the processed material, their interaction with the surface of the processed material, as well as the withdrawal of products of interaction from the surface of the processed material.

The efficiency of the delivery of working gas molecules to

the gas-discharge plasma zone is influenced by the mutual arrangement of the processed surfaces of the sample and the point of introduction of gases into the working chamber (Fig.). In addition, the delivery of working gas molecules is prevented by narrowed areas in the working chamber, formed by the sample holder, the positioning device and the carrier shelf.

The transition of working gas molecules in a gas discharge into energetically and chemically active particles is caused by the fact that the helical antenna, which is an inductor, triggers an electromagnetic wave along the z axis into the

plasma, which decays exponentially. The depth of penetration of the electric field into the plasma is usually characterized by a value that is inverse to the magnitude of the attenuation coefficient of this wave (δ). In turn, the value of δ is determined by the imaginary part of the complex dielectric permittivity of the plasma.

Estimated calculations, the methodology of which is given in the specialized literature [5], was carried out with reference to the RIE-300 system. It was assumed that the antenna is supplied with a voltage with a frequency of $f = 13.56$ MHz, SF_6 gas is used

Особенности ПХТ оптического стекла требуют проведения экспериментальных исследований для установления на их основе факторов, ограничивающих производительность процесса и качество обработанной поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения экспериментальных исследований применяли установку RIE-300 производства фирмы Torr International (см. рисунок).

Подвергаемые ПХТ образцы размером 10×10 мм были вырезаны из одного группового образца, изготовленного из заготовки фотошаблона для интегральных микросхем толщиной 2,5 мм с хромовым маскирующим покрытием. Образцы содержали полученный методом электронно-лучевой литографии рисунок – рандомизированный набор оптически прозрачных (хром протравлен до стекла) и непрозрачных (хром не тронут) участков равной площади.

Каждый опыт представлял собой технологическую операцию, состоящую из пяти переходов: первый и пятый переходы – кислородная очистка продолжительностью 5 мин; второй и четвертый переходы – собственно ПХТ продолжительностью $t_{\text{пр}}$; третий переход – кислородная очистка продолжительностью $t_{\text{ко}}$.

В качестве выходного параметра рассматривалась производительность процесса, которую оценивали по глубине стравленного обрабатываемого материала (силикатного стекла), определяемой на профилографе-профилометре Form Talysurf PGI 420 со

снятием профилограммы поверхности образца до и после опыта. Под производительностью процесса (q , нм/мин) понимали частное от деления глубины (H , нм) стравленного в данном опыте стекла на величину $2t_{\text{пр}}$, мин.

Рассматривались следующие факторы эксперимента:

- расстояние l от образца до диэлектрического окна, контактирующего со спиральной антенной установки RIE-300;
- продолжительность кислородной очистки $t_{\text{ко}}$;
- продолжительность каждого из переходов собственно ПХТ $t_{\text{пр}}$ (продолжительности этих двух переходов приняли равными друг другу).

Были приняты следующие диапазоны изменения факторов: $l = 12\text{--}2$ мм; $t_{\text{ко}} = 2\text{--}6$ мин; $t_{\text{пр}} = 5\text{--}15$ мин.

Постоянными величинами, характеризующими условия эксперимента, были мощность излучаемой антенной электромагнитной волны $W = 200$ Вт, а также расходы газов. При кислородной очистке расход кислорода составлял $C_{\text{O}_2} = 50$ см³/мин, расход аргона – $C_{\text{Ar}} = 50$ см³/мин. При переходе ПХТ расход элегаза составлял $C_{\text{SF}_6} = 100$ см³/мин, расход кислорода – $C_{\text{O}_2} = 40$ см³/мин, расход аргона – $C_{\text{Ar}} = 35$ см³/мин. В рабочей камере формировались следующие величины давления вакуума: при кислородной очистке $p_{\text{ко}} = 65$ Па; при собственно ПХТ $p_{\text{пр}} = 57$ Па.

Был реализован полный факторный эксперимент 2³. Кодированные значения факторов определяли по формулам:

as the reactive gas, and the pressure in the working chamber is $p = 10\text{--}100$ Pa [4]. According to the results of calculations, the collision frequency of electrons with neutral particles was $\nu_m = 10^{10}$ s⁻¹, while the circular frequency of the voltage applied to the antenna, $\omega = 10^8$ s⁻¹. It turns out that $\nu_m \gg \omega$, that is, we are dealing with the case of high-pressure plasma. Then, estimating the circular frequency of the plasma oscillations with the value $\omega_{\text{pe}} = 2\pi f_{\text{pe}} = 6 \cdot 10^{10}$ Hz, we obtained approximately the depth of penetration of the electric field into the plasma $\delta = 7$ cm. This value is approximately equal to the size (the

length L shown in the figure) of the working chamber. The condition $\delta \approx L$ corresponds to a low-density plasma.

In the case of high-pressure and low density plasma, the limiting factor is the minimum current and, correspondingly, the minimum power applied to the antenna for exciting the inductively coupled plasma. For the RIE-300, the maximum power $W_{\text{max}} = 300$ W supplied to the antenna is the limit that is also the limiting condition for the transfer of working gas molecules into chemically active particles.

Chemically active particles are fluorine atoms, which are formed

under plasma conditions during the decomposition of SF₆ molecules into SF₅, SF₄, SF₂, F₂ molecules and F atoms [5], and the fluorine molecules F₂ also decay into atoms. The mechanism of delivery of the formed fluorine atoms to the processed surface and the withdrawal of interaction products from it is determined by the ratio between the dimensions of the chamber and the mean free path of the molecules, which depends on the pressure in the vacuum chamber and the components of the gas mixture. Calculation using the recommended formulas [5] shows that for the above-mentioned range of



$$x_1 = \frac{l-17}{5}; x_2 = \frac{t_{\text{ко}}-4}{2}; x_3 = \frac{t_{\text{пр}}-10}{5}, \quad (2)$$

где l – расстояние от образца до диэлектрического окна, мм; $t_{\text{ко}}$ – продолжительность кислородной очистки, мин; $t_{\text{пр}}$ – продолжительность перехода ПХТ, мин.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в следующем разделе.

Во второй серии экспериментальных исследований обрабатываемые поверхности образцов располагали на расстоянии 6 мм от окна по центру спирали антенны и оценивали влияние на процесс ПХТ двух факторов:

- расположения подвергаемой травлению поверхности "вверх" или "вниз" по отношению к антенне и травящему газу;
- количества травящего газа, которое фиксировалось на двух уровнях, соответствовавших обильной и уменьшенной в два раза подачи газов.

Операция ПХТ в этой серии состояла из девяти чередующихся переходов – пяти переходов кислородной очистки и четырех переходов собственно травления продолжительностью 10 мин каждый. Переходы кислородной очистки производили с подачей на антенну мощности $W_{\text{ко}} = 200$ Вт, а переходы травления – с подачей мощности $W_{\text{ПХТ}} = 250$ Вт. Кислородную очистку производили при следующих скоростях расхода газов: кислорода – $q_{\text{O}_2} = 50$ см³/мин; аргона – $q_{\text{Ar}} = 50$ см³/мин. При этом формировалось давление $p_{\text{ко}} = 62$ –67 Па.

Переходы собственно травления производили при двух вариантах подачи газов: обильной и уменьшенной. Обильной подаче соответствовали следующие скорости расхода газов: аргона – $q_{\text{Ar}} = 40$ см³/мин; кислорода – $q_{\text{O}_2} = 35$ см³/мин; элегаза – $q_{\text{SF}_6} = 100$ см³/мин. При этом формировалось давление $p_{\text{ПХТ}} = 57$ –60 Па. Уменьшенной подаче соответствовали скорости расхода газов: аргона – $q_{\text{Ar}} = 20$ см³/мин; кислорода – $q_{\text{O}_2} = 17$ см³/мин; элегаза – $q_{\text{SF}_6} = 50$ см³/мин. При этом формировалось давление $p_{\text{ПХТ}} = 28$ –30 Па.

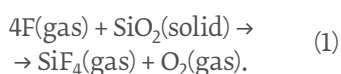
Неизменный состав газовой смеси поддерживался за счет обеспечения следующего соотношения между скоростями расхода газов, образующих травящую смесь: на 100 частей элегаза приходилось 40 частей аргона и 35 частей кислорода.

После ПХТ образцы подвергали ультразвуковой очистке с применением раствора Allstrip компании OHARA Optical Glass. Затем в кипящей серной кислоте удаляли остатки хромовой маски. Результаты профилографических исследований представлены в следующем разделе.

В целях выявления процессов, протекающих при травлении стекла в рассмотренных условиях, проводили оптико-микроскопическое исследование подвергнутых травлению поверхностей образцов с использованием оптического микроскопа Axio Imager Vario Z2 производства фирмы Carl Zeiss. Также выполнялось микрофотографирование образцов после ПХТ, ультразвуковой отмывки и кислотного травления.

pressures typical for installations of the type under consideration, the mean free path is $\lambda = 0.05$ –0.5 mm. This value is much smaller than the dimensions of the chamber, therefore, the delivery of chemically active particles to the surface being treated and the withdrawal of the interaction products take place by the diffusion mechanism.

The interaction of energetically and chemically active particles with the surface of an optical glass involves the removal of the processed material during the chemical reaction with the formation of silicon tetrafluoride:



However, optical glass (with the exception of fused quartz) contains in its composition not only silicon dioxide, but also many other compounds, for example, oxides of boron, sodium, potassium, etc. In addition, not only the glass itself is exposed to the action of reactive particles, but also the mask material used to create the desired pattern on the surface to be treated.

The features of PCE of optical glass require experimental studies to establish on their basis factors that limit the productivity of the

process and the quality of the treated surface.

METHOD OF EXPERIMENTAL RESEARCH

To carry out experimental studies, a RIE-300 system (Torr International) was used (Fig.).

10×10 mm samples for PCE were cut from one group sample made of a photomask preform for 2.5 mm thick integrated circuits with a chromium masking coating. The samples contained a pattern obtained by electron beam lithography – a randomized set of optically transparent (chrome is etched) and opaque (chrome is not etched) sections of equal area.



Таблица 1. Матрица планирования эксперимента и полученные результаты

Table 1. Experimental design matrix and results obtained

№ опыта Experiment No.	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	H, нм H, nm	q, нм/мин q, nm/min
1	+	+	-	+	-	-	-	69	6,9
2	-	+	-	-	+	-	+	98	9,8
3	+	-	-	-	-	+	+	73	7,3
4	-	-	-	+	+	+	-	95	9,5
5	+	+	+	+	+	+	+	215	7,2
6	-	+	+	-	-	+	-	324	10,8
7	+	-	+	-	+	-	-	198	6,6
8	-	-	+	+	-	-	+	201	6,7
9	0	0	0	0	0	0	0	165	8,2

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Матрица планирования и результаты эксперимента первой стадии исследований приведены в табл.1. Результаты профилографирования образцов во второй серии экспериментальных исследований представлены в табл.2.

На основании результатов экспериментальных исследований, приведенных в табл.1, по стандартным формулам рассчитали коэффициенты регрессии и получили следующее уравнение регрессии:

$$q = 8,1 - 1,1x_1 + 0,575x_2 - 0,275x_3 - 0,525x_1x_2 +$$

$$+ 0,175x_1x_3 + 0,6x_2x_3 - 0,35x_1x_2x_3. \quad (3)$$

Данные, приведенные в табл.2, показывают, что при расположении образцов поверхностью травления "вниз" глубина травления стекла оказывается на 5-10% больше, чем при расположении "вверх". Также можно видеть, что увеличение подачи травильной смеси в два раза приводит к увеличению глубины травления в два раза. Одновременно в два раза повышается и давление $p_{ПХТ}$ в рабочей камере.

Опико-микроскопические исследования показали, что при глубинах травления $h=2-3$ мкм

Each experiment was a technological operation consisting of five steps: the first and fifth steps are oxygen cleaning for 5 minutes; the second and fourth steps are proper PCE with the duration of t_{pr} ; The third transition is oxygen cleaning with a duration of t_{ko} .

As an output parameter, the productivity of the process was evaluated, which was estimated by the depth of the etched material (silicate glass) determined on a Form Talysurf PGI 420 profilometer with the obtaining of the profile of the sample surface before and after the experiment. The productivity of the process (q , nm/min) was

estimated as the quotient of the depth (H , nm) of the glass etched in this experiment and the value of $2t_{pr}$, min.

The following experimental factors were considered:

- distance l from the sample to the dielectric window contacting with the spiral antenna of the RIE-300;
- duration of oxygen cleaning t_{ko} ;
- duration of each of the steps of the PCE t_{pr} (the duration of these two steps is assumed to be equal to each other).

The following ranges of factors were adopted: $l = 12-2$ mm; $t_{ko} = 2-6$ min; $t_{pr} = 5-15$ min.

The constant values characterizing the experimental conditions were the power of the electromagnetic wave emitted by the antenna $W = 200$ W, as well as the gases consumptions. During oxygen cleaning, the oxygen consumption was $C_{O_2} = 50$ cm³/min, argon consumption was $C_{Ar} = 50$ cm³/min. In the PCE step, the SF₆ consumption was $C_{SF_6} = 100$ cm³/min, oxygen consumption - $C_{O_2} = 40$ cm³/min, argon consumption - $C_{Ar} = 35$ cm³/min. In the working chamber, the following vacuum pressures were formed: during oxygen cleaning, $p_{ko} = 65$ Pa; during PCE $p_{pr} = 57$ Pa.



Таблица 2. Результаты измерений глубины рельефа при варьировании расположения подвергаемой ПХТ поверхности и объема подаваемого газа

Table 2. Results of measurements of relief depth when position of processed surface and volume of supplied gas are varied

№ эксперимента Experiment No.	Расположение поверхности Surface position	Подача газа Gas supply	Измеренная глубина рельефа Н, мкм Measured relief depth H, μm
1	Вверх Up	Обильная Abundant	3,65 ± 0,04
2	Вверх Up	Уменьшенная Reduced	1,61 ± 0,03
3	Вниз Down	Обильная Abundant	3,84 ± 0,06
4	Вниз Down	Уменьшенная Reduced	1,89 ± 0,03

происходит искажение конфигурации некоторых элементов рисунка. Заметно, что это искажение вызвано "подтравливанием" обрабатываемого материала (силикатного стекла) под краями хромовой маски, то есть травление происходит не только в вертикальном направлении перпендикулярно обрабатываемой поверхности, но и параллельно ей, что свидетельствует об изотропном характере процесса.

Данный факт должен быть учтен при разработке ДОЭ/ГОЭ: контуры участков рисунка, образующих "острова", должны быть расширены на величину, соответствующую требуемой глубине травления.

Оптико-микроскопические исследования также показали наличие существенного обратного переосаждения обрабатываемого материала – оптического стекла в виде оптически прозрачных "капель",

имеющихся как на хромовой маске, так и на свободных от нее участках стекла. После удаления остатков хромовой маски кислотным травлением эти "капли" остаются только на свободных от нее участках стекла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведем анализ полученных коэффициентов регрессии в уравнении (3).

Численное значение коэффициента $b_0 = 8,1$ оказалось весьма близко к величине $q = 8,2$ нм/мин, полученной при реализации опыта в центре плана эксперимента, то есть погрешности эксперимента не велики, и все коэффициенты регрессии являются значимыми.

A complete factor experiment 2^3 was implemented. The coded values of the factors were determined by the formulas:

$$x_1 = \frac{l-17}{5}; x_2 = \frac{t_{ko}-4}{2}; x_3 = \frac{t_{pr}-10}{5}, \quad (2)$$

where: l is the distance from the sample to the dielectric window, mm; t_{ko} is the duration of oxygen cleaning, min; t_{pr} is duration of the PCE step, min.

The planning matrix and the results of the experiment are given in the next section.

In the second series of experimental studies, the processed surfaces

of the samples were placed at a distance of 6 mm from the window along the center of the antenna spiral and two factors were evaluated for the effect on the PCE process:

- position of the etched surface "up" or "down" relative to the antenna and the etching gas;
- amount of etching gas, which was fixed at two levels, corresponding to an abundant and halved gas supply.

The PCE operation in this series consisted of nine alternating steps: five steps of oxygen cleaning and four steps of the etching lasting 10 min each. Steps of oxygen cleaning were performed with the power

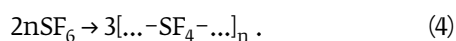
of $W_{KO} = 200$ W supplied to the antenna, and the etching steps – with the power of $W_{PCE} = 250$ W. Oxygen cleaning was carried out at the following gas flow rates: oxygen – $q_{O_2} = 50$ cm³/min; argon – $q_{Ar} = 50$ cm³/min. The pressure $p_{ko} = 62-67$ Pa was created.

Steps of the etching were carried out with two variants of gas supply: abundant and reduced. The following gas flow rates corresponded to an abundant supply: argon – $q_{Ar} = 40$ cm³/min; oxygen – $q_{O_2} = 35$ cm³/min; SF₆ – $q_{SF_6} = 100$ cm³/min. The pressure $p_{PCE} = 57-60$ Pa was formed. The reduced flow rate corresponded

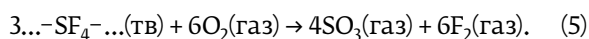


Численное значение коэффициента $b_1 = -1,1$ указывает на то, что скорость съема обрабатываемого материала увеличивается при приближении образца к антенне – источнику плазмы. Это может быть объяснено неравномерностью распределения энергии в плазме [5].

Численные значения коэффициентов $b_2 = 0,575$ и $b_3 = -0,275$ указывают на то, что скорость съема обрабатываемого материала возрастает с увеличением времени, затрачиваемого на кислородную очистку образца между двумя переходами собственно ПХТ, и снижается с увеличением продолжительности перехода ПХТ. Процесс ПХТ включает в себя не только удаление стекла под действием химически активных частиц за счет образования тетрафторида кремния по реакции (1), но и появление на обрабатываемой поверхности стекла пленки (так называемой "высадки") в результате протекания газотранспортных реакций полимеризации типа



Пленка полимера, высаживаемого из элегаза, имеет рыхлую структуру и может быть разрушена кислородом, присутствующим во вводимой в рабочую камеру газовой смеси. Возможная реакция деструкции высаженного полимера:



Очевидно, что увеличение продолжительности кислородной очистки обеспечивает более полное

удаление пленки полимера, которая препятствует доступу к обрабатываемой поверхности химически активных частиц, а увеличение продолжительности перехода собственно ПХТ приводит к пассивации поверхности.

Коэффициент $b_{23} = 0,6$ указывает на то, что к повышению средней производительности ПХТ приводят одновременные увеличение или уменьшение продолжительностей переходов кислородной очистки и ПХТ.

Значения (с учетом знаков) коэффициентов регрессии b_{12} , b_{13} и b_{123} указывают на интенсификацию всех процессов, сопровождающих обработку образца в плазме, образованной как инертными, так и химически активными газами, при увеличении напряженности высокочастотного электромагнитного поля.

Оценивая результаты этой серии экспериментов в целом, следует указать на то, что достигнутая производительность $q = 10$ нм/мин при ПХТ силикатного стекла на установке RIE 300 относительно низка, и примерно в пять раз меньше производительности, достигаемой на установке Caroline 15 PE [2], что объясняется принципиально различными схемами травления в этом оборудовании. По результатам серии экспериментальных исследований была разработана структура операции ПХТ, состоящая из чередующихся переходов кислородной очистки и собственно ПХТ. Одновременно, на переходах собственно ПХТ подаваемая на антенну мощность была увеличена до 250 Вт. С применением этого режима была реализована вторая серия экспериментов, результаты которой представлены в табл.2.

to the gas flow rates: argon – $q_{\text{Ar}} = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; oxygen – $q_{\text{O}_2} = 17 \text{ cm}^3/\text{min}$; SF_6 – $q_{\text{SF}_6} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$. The pressure $p_{\text{PCE}} = 28\text{--}30 \text{ Pa}$ was formed.

The constant composition of the gas mixture was maintained by providing the following relationship between the flow rates of the gases forming the etching mixture: there were 40 parts of argon and 35 parts of oxygen per 100 parts of SF_6 gas.

After PCE, the samples were ultrasonically cleaned using the Allstrip solution (OHARA Optical Glass). Then, in the boiling sulfuric acid, the remnants of the chrome mask were removed. The results

of profilographic studies are presented in the next section.

In order to identify the processes occurring during the etching of glass under the considered conditions, an optical-microscopic examination of the etched surfaces of the samples was carried out using an optical microscope Axio Imager Vario Z2 manufactured by Carl Zeiss. Samples were also imaged after PCE, ultrasonic washing and acid etching.

RESULTS OF EXPERIMENTAL STUDIES

The planning matrix and the results of the first-stage

experiment are shown in Table 1. The results of the profiling of the samples in the second series of experimental studies are presented in Table 2.

Based on the results of the experimental studies given in Table 1, according to standard formulas, the regression coefficients were calculated and the following regression equation was obtained:

$$q = 8.1 - 1.1x_1 + 0.575x_2 - 0.275x_3 - 0.525x_1x_2 + 0.175x_1x_3 + 0.6x_2x_3 - 0.35x_1x_2x_3 \quad (3)$$

The data given in Table 2 show that when the samples are placed



Предварительная оценка результатов, представленных в табл.2, показывает, что достигнуты скорости ПХТ в диапазоне $q = 90-95$ нм/мин, превышающие производительность травления на установке Caroline 15 PE [2] в два раза.

Наличие переосаждения обрабатываемого материала в виде обратной конденсации, а также участков, покрытых зеленым или коричневым налетом (соединения CrF_3 и CrF_4), свидетельствует о затрудненности отвода продуктов взаимодействия от обрабатываемой поверхности, что обусловлено механизмом диффузии, то есть случайного блуждания продуктов взаимодействия вблизи поверхности образца, которая в подобных случаях является катализатором процессов конденсации.

Отрицательная роль налета заключается в том, что он, экранируя обрабатываемую поверхность, препятствует проникновению к ней атомов и ионов фтора, и тем самым замедляет или полностью останавливает процесс травления. Очевидно, что в нашем случае качество обработанной поверхности ограничивает стадия отвода продуктов взаимодействия от поверхности обрабатываемого материала.

Результаты профилографических исследований глубины образовавшегося микрорельефа (табл.2) показывают, что расположение обрабатываемой поверхности "вниз" приводит к повышению производительности на 5-10%. Это объясняется сокращением пути, проходимого химически активными частицами от их источника (см. рисунок) до обрабатываемой поверхности по сравнению с ее расположением "вверх". Поскольку химически активные

частицы доставляются по механизму диффузии, то увеличение расстояния от источника приводит к уменьшению их концентрации на обрабатываемой поверхности.

Намного более сильное влияние на производительность травления оказывает расход газов. В исследованном диапазоне увеличение расхода газов в два раза приводило к такому же повышению скорости травления. Таким образом, стадия взаимодействия химически активных частиц с поверхностью обрабатываемого материала является лимитирующей по производительности процесса. Однако увеличение расхода газов приводит к росту давления в рабочей камере, что препятствует отводу продуктов реакций от обрабатываемой поверхности.

Режим травления следует подбирать таким образом, чтобы достигалось наилучшее качество травленной поверхности при приемлемой скорости травления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы относительно основных закономерностей и особенностей ПХТ силикатных стекол на установках с вынесенным планарным индуктором:

- Анализ стадии перехода молекул рабочего газа в химически активные частицы показал, что в рассматриваемых условиях формируется плазма высокого давления и низкой плотности. Поэтому лимитирующим фактором является

by the etching surface "down", the depth of etching of the glass is 5 to 10% greater than in case of the "up" position. And a doubling in the feeding of the etching mixture increases the etching depth by a factor of two. At the same time, the pressure pPCE in the working chamber also doubles.

Optical-microscopic studies have shown that at a depth of etching of $h = 2-3 \mu\text{m}$, the configuration of some elements of the pattern is distorted. It is noticeable that this distortion is caused by the "undercutting" of the processed material (silicate glass) under the edges of the chromium mask, that is, etching

occurs not only in the vertical direction perpendicular to the surface being treated, but also parallel to it, which indicates the isotropic character of the process.

This fact should be taken into account in the development of DOE/GOE: the outlines of the sections forming the "islands" should be expanded by an amount corresponding to the required etching depth.

Optical microscopic studies also showed the presence of substantial re-deposition of the processed material - optical glass in the form of optically transparent "droplets" both on the chromium mask and in glass areas. After removing the chrome

mask by acid etching, these "drops" remain only on the glass areas.

DISCUSSION OF RESULTS OF EXPERIMENTAL STUDIES

Let's analyze the obtained regression coefficients in equation (3).

The value of the coefficient $b_0 = 8.1$ is very close to the value of $q = 8.2$ nm/min obtained when the experiment was realized at the center of the experimental design, that is, the experimental errors are not large, and all regression coefficients are significant.

The value of the coefficient $b_1 = -1.1$ indicates that the removal rate of the processed material



минимальная мощность, которую следует подавать на антенну для возбуждения индуктивно связанной плазмы. Экспериментально установлено, что для кислородной очистки достаточно мощности $W_{\text{КО}} = 200$ Вт, а протекание процесса ПХТ обеспечивается при мощности $W_{\text{ПХТ}} = 250$ Вт.

- Повышению производительности ПХТ стекла на установках рассматриваемого типа способствует приближение обрабатываемой заготовки к плоскости спиральной антенны, а также использование многоступенчатых операций, чередующих переходы собственно ПХТ с продолжительными переходами кислородной очистки.
- Показано, что доставка химически активных частиц к поверхности обрабатываемого материала осуществляется по механизму диффузии, причем увеличение расхода газовой смеси приводит к пропорциональному увеличению давления в рабочей камере. При расходах газа $q = 80\text{--}180$ см³/мин давление в рабочей камере составляет $p = 25\text{--}60$ Па.
- Экспериментально установлено, что скорость травления силикатного стекла прямо пропорциональна концентрации химически активных частиц у обрабатываемой поверхности и при высоких концентрациях составляет $\gamma = 90\text{--}95$ нм/мин. Эта скорость травления вполне достаточна для изготовления деталей дифракционной оптики из оптического стекла, содержащих на обеих сторонах пластины рельеф глубиной 300–1500 нм.
- В рассмотренных условиях отвод продуктов взаимодействия газовой смеси с кварцевым стеклом и материалом маски затруднен, что

приводит к обратному осаждению и формированию матовости на травленной поверхности. Поэтому необходим подбор эмпирическими методами режима ПХТ, обеспечивающего баланс между производительностью процесса (ее приемлемой величиной) и качеством поверхности (добиваясь его максимума).

REFERENCES

1. Diffraction computer optics / Ed. by **Soifer V.A.** Moscow: Fizmatlit, 2007. 736 pp. (In Russian).
2. **Odinokov S.B., Sagatelyan G.R., Kovalyov M.S.** Calculation, design and manufacturing of diffraction and hologram optical elements: a tutorial. Moscow: BMSTU, 2014. 121 p. (In Russian).
3. **Odinokov S.B., Sagatelyan G.R., Kovalyov M.S.** etc. Combined diffraction optical element for the channel of the geometric standard of the angle meter. Patent for utility model RU 161 625 U1 // Bul. No. 12 of 04/17/2016. (In Russian).
4. **Galperin V.A., Danilkin E.V., Mochalov A.I.** Processes of plasma etching in micro- and nanotechnologies [Electronic resource]: a tutorial / Ed. by **Timoshenkova S.P.**. 3rd ed. Moscow: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2013. 283 p. Access mode: <http://znanium.com/bookread2.php?book=539829&spec=1>. (Access date: 04.11.2017). (In Russian).
5. **Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 2005. 757 p.

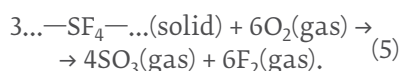
increases as the sample approaches the plasma source (antenna). This can be explained by the uneven distribution of energy in the plasma [5].

The values of the coefficients $b_2 = 0.575$ and $b_3 = -0.275$ indicate that the rate of removal of the processed material increases with increasing time of oxygen cleaning of the sample between the two steps of the PCE, and decreases with the increase in the duration of the PCE step. The PCE process involves not only the removal of glass under the influence of chemically active particles due to the formation of silicon tetrafluoride according to the reaction (1), but also the appearance of a

film on the glass surface as a result of gas-transport polymerization reactions of the following type:



The polymer film, deposited from the SF_6 gas, has a loose structure and can be destroyed by oxygen from the gas mixture introduced into the working chamber. Possible reaction of degradation of this polymer:



Obviously, an increase in the duration of oxygen cleaning provides

a more complete removal of the polymer film, which prevents access to the surface of chemically active particles, and an increase in the duration of the PCE step leads to passivation of the surface.

The coefficient $b_{23} = 0.6$ indicates that an increase in the average PCE rate is caused by a simultaneous increase or decrease in the duration of the oxygen cleaning and PCE steps.

Values (taking into account the signs) of the regression coefficients b_{12} , b_{13} and b_{123} indicate the intensification of all the processes accompanying the sample processing in a plasma formed by both inert and



chemically active gases, when the intensity of the high-frequency electromagnetic field increases.

Estimating the results of this series of experiments in general, it should be pointed out that the achieved capacity of $q = 10$ nm/min for PCE of silicate glass in the RIE 300 is relatively low, and about five times less than the productivity achieved with the Caroline 15 PE [2], which is explained by fundamentally different schemes of etching in this equipment. Based on the results of a series of experimental studies, the structure of the PCE operation was developed, consisting of alternating steps of oxygen purification and PCE. Simultaneously, at the step of the PCE, the power supplied to the antenna was increased to 250 W. In this mode, a second series of experiments was implemented, the results of which are presented in Table 2.

A preliminary evaluation of the results presented in Table 2 shows that the PCT rates in the range $q = 90$ – 95 nm/min, which are twice as high as the etching performance of the Caroline 15 PE [2], are achieved.

The presence of re-deposition of the processed material in the form of reverse condensation, as well as of areas covered with green or brown film (CrF_3 and CrF_4 compounds) indicates a difficulty in withdrawing the products of interaction from the surface being treated, which is due to the diffusion mechanism, that is, the random wandering of interaction products near the surface of the sample, which in such cases is a catalyst for condensation processes. The negative role of this film is that it shields the surface being treated and prevents the penetration of fluorine atoms and ions to it, and thereby slows or completely stops the etching process. Obviously, in our case, the quality of the treated surface is limited by the stage of withdrawal of interaction products

from the surface of the processed material.

The results of profilographic studies of the depth of the formed micro-relief (Table 2) show that the position of the surface to be treated "down" leads to an increase in productivity by 5–10%. This is explained by the shortening of the path traveled by chemically active particles from their source (Fig.) to the treated surface in comparison with its position "up". Since chemically active particles are delivered by the diffusion mechanism, increasing the distance from the source leads to a decrease in their concentration on the treated surface.

The consumption of gases has a much stronger effect on the efficiency of etching. In the investigated range, an increase in the gas flow rate by a factor of two resulted in a similar increase in the etching rate. Thus, the interaction stage of reactive particles with the surface of the material being processed is a process-limiting process. However, an increase in the gas flow rate leads to an increase in the pressure in the working chamber, which prevents the withdrawal of reaction products from the treated surface.

The etching mode should be selected in such a way that the best quality of the etched surface is achieved at an acceptable etching rate.

CONCLUSION

Based on the studies carried out, the following conclusions can be drawn regarding the main regularities and features of PCE of silicate glasses in equipment with a planar inductor:

- Analysis of the stage of the transition of working gas molecules into the reactive particles showed that under the conditions under consideration a high-pressure and low-density plasma is formed. Therefore, the limiting factor is the minimum power that should

be applied to the antenna for exciting an inductively coupled plasma. It has been experimentally established that for oxygen purification, $W_{\text{KO}} = 200$ W is sufficient, and the PCE process proceeds at a power of $W_{\text{PCE}} = 250$ W.

- Approaching of the workpiece to the plane of the helical antenna, as well as the use of multistage operations, alternating steps of PCT with long oxygen cleaning, contribute to an increase in the productivity of PCT of glass in equipment of the type under consideration.
- It is shown that the delivery of reactive particles to the surface of the processed material is carried out by the diffusion mechanism, and an increase in the flow rate of the gas mixture leads to a proportional increase in the pressure in the working chamber. At gas flows of $q = 80$ – 180 cm³/min, the pressure in the working chamber is $p = 25$ – 60 Pa.
- It was experimentally established that the rate of etching of silicate glass is directly proportional to the concentration of chemically active particles on the surface being treated and at high concentrations is $\gamma = 90 \pm 95$ nm/min. This etching rate is quite sufficient for manufacturing details of diffractive optics of optical glass containing a relief of 300–1,500 nm on both sides of the plate.
- Under the conditions considered, the withdrawal of products of the interaction of the gas mixture with the quartz glass and the mask material is difficult, which leads to a re-deposition and formation of haze on the etched surface. Therefore, it is necessary to select the PCE mode by empirical methods, which ensures a balance between the process efficiency (its acceptable value) and the surface quality (achieving its maximum). ■