掺镁铌酸锂晶体的 ICP 刻蚀性能

周钰杰 冯力群 孙军强

(华中科技大学光电子科学与工程学院,武汉光电国家实验室,湖北 武汉 430074)

摘要 掺镁铌酸锂晶体(Mg:LiNbO₃)是一种相对难刻蚀的晶体,Mg:LiNbO₃的干法刻蚀速率和刻蚀形貌控制是 铌酸锂光电子器件加工中的关键技术之一。采用牛津仪器公司的 Plasmalab System 100 以 SF₆/Ar 为刻蚀气体, 具体研究 Mg:LiNbO₃的刻蚀速率随着感应耦合等离子体(ICP)功率、反应离子刻蚀(RIE)功率、气室压强和气体流 量配比等刻蚀参数的变化,同时研究发现 SF₆/(Ar+SF₆)气体流量配比还会影响刻蚀表面的粗糙度。实验结果表 明:在 ICP 功率为 1000 W,RIE 功率为 150 W,标准状态(0 C,1 个标准大气压)下气体总流量为 52 mL/min,压强 为 0.532 Pa,SF₆/(Ar+SF₆)气体体积分数为 0.077 的条件下,刻蚀速率可达到 152 nm/min,刻蚀表面粗糙度为 1.37 nm,可获得刻蚀深度为 2.5 μ m,侧壁角度为74.8°的表面平整脊形 Mg:LiNbO₃结构。

关键词 集成光学;光学器件;掺镁铌酸锂;微结构加工;感应耦合等离子体干法刻蚀;刻蚀速率 中图分类号 TN491;TN256 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0906001

Etching Characteristics of MgO Doped Lithium Niobate in Inductively Coupled Plasma

Zhou Yujie Feng Liqun Sun Junqiang

(Wuhan National Laboratory of Optoelectronics, College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract MgO doped lithium niobate (Mg:LiNbO₃) is a relatively hard crystal and is difficult for dry etching. Dry etching rate and morphology control of Mg:LiNbO₃ are key technologies in fabricating optoelectronic devices based on lithium niobate. Etching characteristics of Mg:LiNbO₃ crystal are studied by using Plasmalab System 100 (Oxford Instruments) with mixture gases of SF₆/Ar. The etching rates of different working parameters including inductively coupled plasma (ICP) power, reactive ion etching (RIE) power, working pressure and SF₆/Ar flow ratio are evaluated. The surface profile is also affected by various ratios of SF₆/Ar gas mixture. The optimal etching conditions for Mg:LiNbO₃ ridge-shaped waveguide are found to be ICP power of 1000 W, RIE power of 150 W, total gas flux of 52 mL/min (standard condition of 0 °C , 1 atm), chamber pressure of 0.532 Pa and the gas volume ratio of SF₆/(Ar+SF₆) of 0.077. Optical ridge-shaped waveguide with approximately 2.5 μ m depth, 74.8° etching sidewalls and smooth top surface is successfully fabricated using the optimized etching conditions.

Key words integrated optics; optical devices; MgO doped lithium niobate; microstructure fabrication; inductively coupled plasma dry etching; etching rate

OCIS codes 130.3120; 130.3730; 220.4000

1 引 言

铌酸锂(LiNbO₃)晶体具有优良的电光、声光以及非线性效应,成为光电子学和集成光学中常用的

无机介电晶体材料。目前铌酸锂光波导在全光波长转换^[1]、绿光激光产生^[2]、光学参量^[3,4]等领域有着 广泛而重要的应用。当铌酸锂晶体中掺镁的物质的

作者简介:周钰杰(1986—),女,博士研究生,主要从事铌酸锂光波导的设计与制备方面的研究。

E-mail: yujie.zhouhust@gmail.com

导师简介:孙军强(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事新颖光纤激光器、无源光波导的全光信号处理和微波光子学等方面的研究。E-mail: jqsun@mail. hust. edu. cn

收稿日期: 2012-04-19; 收到修改稿日期: 2012-05-18

基金项目:国家 863 计划(2009AA03Z410)资助课题。

量分数超过 4.6%时,晶体的抗光折变性能可以提 高 2 个量级以上,因此高掺镁铌酸锂晶体(Mg: LiNbO₃)制备的光波导有更加广阔的应用前景。一 般铌酸锂光波导是通过质子交换法或者钛(Ti)扩散 法制成掩埋型条形波导结构,此种情况下芯层与包 层折射率差很小,对光有弱的限制作用,因此通过刻 蚀将掩埋型条形波导制备成脊形波导结构,用空气 作为上包层,增大芯层与包层折射率差,增强光场限 制作用,降低波导传输损耗是近年来铌酸锂波导的 研究重点^[5,6]。

铌酸锂晶体是种相对难刻蚀的晶体,一般铌酸 锂脊形波导结构可以通过离子束轰击、机械加工、酸 溶液湿法腐蚀等方法制得,但这些方法对于制备亚 微米尺寸、刻蚀表面平滑的高质量铌酸锂波导存在 一定的局限性[7,8]。干法刻蚀中的感应耦合等离子 体(ICP)刻蚀技术由于其控制精度高、大面积刻蚀 均匀性好、污染少等优点,在光电子器件制造中获得 越来越多的应用^[9]。Mitsugi 等^[10]在电子回旋加速 振荡(ECR)反应器中通入 CF4 或 CHF3 气体刻蚀铌 酸锂晶体,刻蚀速率分别为800 nm/h和700 nm/h,同 时他们还发现在氟化物刻蚀铌酸锂过程中,生成物 LiF 不易挥发沉积在刻蚀表面,降低刻蚀速率且使刻 蚀面变粗糙^[11]。为了降低 LiF 对铌酸锂刻蚀的影 响,Tamura 等^[12]在反应离子刻蚀(RIE)中加入 CF₄/ Ar/H₂混合气体,在化学反应中加入 Ar 气的离子轰 击夫除生成物 LiF,提高刻蚀速率,改善刻蚀表面,刻 蚀速率最快为 40 nm/min。Park 等^[13]用磁中性环路 放电等离子体方法,以 C_3F_8/Ar 为反应气体刻蚀铌酸 锂晶体,刻蚀速率可达到128 nm/min。

国内对铌酸锂的刻蚀研究相对较少,1992 年应 再生等^[14]用 CF₄ 作为铌酸锂的反应离子刻蚀气体, 研究了气体流量、压强以及自偏压变化对铌酸锂刻 蚀速率的影响,刻蚀速率最快为 9 nm/min。

本文用 SF。/Ar 混合气体作为反应气体,分别 研究了 ICP 等离子体功率、RIE 反应离子功率、气 室压强和气体流量配比等参数对刻蚀速率的影响, 并研究了气体流量配比对刻蚀表面形貌的影响。在 综合考虑刻蚀速率和刻蚀表面粗糙度的基础上,确 定 ICP 刻蚀Mg:LiNbO3的最佳工艺参数,选择最佳 刻蚀工艺参数制作出脊形结构的 Mg:LiNbO3波导 结构。

2 实验原理与方法

铌酸锂是种坚硬、难刻蚀的晶体,Ar 气是惰性 气体,在等离子体作用下产生带正电的离子,经过偏 压场,离子加速轰击铌酸锂表面,从而将原子击出, 此过程主要是物理溅射作用。这种机械刻蚀对于刻 蚀铌酸锂类的坚硬材料有很好的效果,且有很强的 方向性,可以获得高的各向异性刻蚀剖面。但是由 于离子是全面轰击在晶片上,掩模材料和刻蚀材料 会同时被刻蚀,刻蚀选择比低,不利于获得铌酸锂的 深度刻蚀。另一方面SF。气体提供F离子,铌酸锂



图 1 ICP 刻蚀机示意图 Fig. 1 Schematic diagram of ICP etcher

中 Nb 元素与 F 离子发生化学反应,产生容易挥发的 NbF₃、NbF₄ 及 NbF₅, 铌酸锂中的 Li 与 F 离子反应产生不容易挥发的 LiF 沉积在刻蚀表面,降低刻蚀速率,增加刻蚀表面的粗糙度。而 Ar 气的离子轰击可去除 LiF 沉积物,增加刻蚀反应中的物理作用,提高刻蚀速率,改善刻蚀表面的平滑性。

本实验采用牛津仪器公司的 Plasmalab System 100 (ICP180)。该设备包括两套自动匹配网络控制 的 13.56 MHz 射频电源:一套连接缠绕在腔室外的 螺线圈,使线圈产生感应耦合的电场,在电场作用 下,刻蚀气体辉光放电产生高密度等离子体;另一套 连接在腔室内下方放置石英平台和样品的电极上, 提供偏置电压,使等离子体垂直作用于样片上,并与 表面物质反应产生可挥发的气体,由排气口排出,完 成刻蚀。等离子体刻蚀中离子密度很高(大于 10¹¹ cm³),因此有更多的反应基和带电粒子参与物 理化学反应,在低压下维持高刻蚀速率。该设备中 的 ICP 功率范围为0~3000 W,RIE 功率范围为0~ 1000 W,压力范围为 0.133~13.33 Pa。 实验中采用 z 切割 500 μ m 厚的物质的量分数 为 5%的 Mg:LiNbO₃晶体作为刻蚀样品,样品尺寸 为2 cm×2 cm。样品清洗干净后,通过标准光刻工 艺将掩模图形转移至 ENPI 光刻胶上,光刻胶厚度 为 3 μ m,图形宽度为 8 μ m,图形间隔为 300 μ m。将 光刻后的样品放置于 ICP 腔体中,腔体温度为 15 ℃,通入标准状态(0 ℃,1 个标准大气压)下总流 量为 52 mL/min 的 SF₆/Ar 气体,刻蚀 10 min 后取 出并用丙酮去除光刻胶。本实验中刻蚀深度和粗糙 度采用表面探针式台阶仪(型号 KLA TENCOR P16+)定量分析,刻蚀表面形貌采用金相显微镜 (OLYMPUS BX51)和冷场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700F)定性分析。

3 实验结果与讨论

图 2(a)~(d)是研究其他刻蚀参数不变,刻蚀 速率分别随着 ICP 射频(RF)功率,RIE 射频功率、 工作气压及刻蚀气体流量比的变化趋势。



图 2 各工艺参数对 Mg:LiNbO₃刻蚀速率的影响。(a) ICP 功率;(b) RIE 功率;(c)压强;(d) SF₆/(Ar+SF₆)气体配比 Fig. 2 Effects of different process parameters on Mg:LiNbO₃ etching rate. (a) ICP power; (b) RIE power; (c) working pressure; (d) SF₆/(Ar+SF₆) gas volume ratio

从图 2(a)可以看出当 RIE 功率为 150 W,气室 压强为0.798 Pa,SF₆/(Ar+SF₆)气体配比(体积分 数)为0.077,ICP 功率从 700 W 增加到 1000 W 时, Mg:LiNbO₃的刻蚀速率随着 ICP 功率线性增大,当 ICP 功率从 1000 W 增加到 1200 W 时,刻蚀速率增

加变缓。当 ICP 功率较小时(700~1000 W),增大 ICP 功率,腔体内等离子密度增加,反应气体与 Mg: LiNbO₃晶体作用增强,刻蚀速率变快。当腔体内气 体流量恒定时,继续增大 ICP 功率(1000~1200 W), 腔体内等离子体密度增加变缓趋于饱和,导致刻蚀速 率增加变缓趋于稳定。

图 2(b)为 Mg: LiNbO。的刻蚀速率随着 RIE 功率 的变化情况。当 ICP 功率为 1000 W,气室压强为 0.798 Pa,SF₆/(Ar+SF₆)气体配比为 0.077, RIE 功 率从 50 W 增加到 150 W 时,刻蚀速率从21 nm/min 增加到 65 nm/min。RIE 功率增加导致电子能量增 加,离子电离几率增加,离子轰击作用增强,刻蚀速 率提高。

当 ICP 功率为 1000 W, RIE 功率为 150 W, SF₆/ (Ar+SF₆)气体配比为 0.077, 腔体压强从0.532 Pa增 加到 2.66 Pa 时, 刻蚀速率从 152 nm/min 降低到 13 nm/min, 如图 2(c)所示。在低压强情况下, 粒子 自由程大, 离子轰击方向性强, 物理刻蚀反应强, 另 外低压强情况下腔体内排气速度较快, 有利于化学 反应产生的挥发性产物快速离开刻蚀表面, 这些都 有利于加快刻蚀反应速率。当腔体内气体流量恒 定、气体压强增大时, 粒子自由程变短, 等离子体碰 撞复合概率上升, 离子浓度变小, 离子轰击随机性增 强, 导致刻蚀速率下降。当气体流量恒定时, 因为腔 体内排气速度有限制, 所以压强有最小阈值, 在本实 验中标准状态下总流量为 52 mL/min 的 SF₆/Ar 混 合气体, 最小压强值为 0.532 Pa。

图 2(d)为当 SF₆/(Ar+SF₆)气体配比从 0.077 增加到 0.808 时刻蚀速率的变化情况。从图 2(d) 中可以看出,当 SF₆/(Ar+SF₆)气体配比从 0.077 增加到 0.231 时,刻蚀速率从 68 nm/min 增加到 162 nm/min。因为腔体内 Ar 气仍占主要成分,物 理轰击刻蚀占主导地位,化学反应只是起辅助作用。 当 SF₆ 气体流量增大时,腔体内 F 离子与 Nb 元素 发生化学反应,产生可挥发性产物,刻蚀速率加快。 当 SF₆/(Ar+SF₆)气体配比从 0.231 增加到 0.808 时,刻蚀速率从 162 nm/min 降低到66 nm/min。此 种现象可以解释为随着 SF₆ 气体流量继续增大,虽 然腔体内 F 离子的浓度继续增加,但 F 离子与 Mg: LiNbO₃的化学反应已经饱和,而腔体内 Ar 气含量 减小,物理轰击作用减弱,导致晶体刻蚀速率下降。

根据以上实验结果,可以得出在 Mg:LiNbO₃晶体的 ICP 刻蚀反应中,物理轰击需占主导地位,化学反应起辅助作用。在选择刻蚀参数时,提高 RIE 功率和反应气体中 Ar 气的比例,增强物理轰击作用,能够有效地提高晶体刻蚀速率。同时适当增加 ICP 功率和反应气体中 SF₆ 气体的比例,增强 ICP 刻蚀的化学反应,也能提高刻蚀速率。在腔体内气体总量恒定的情况下,降低腔体内的气压,加快腔体内排气速度,使化学反应产生的挥发性产物快速离开刻蚀表面,也能提高刻蚀反应速率。

图 3(a)、(b)为在 ICP 功率为 1200 W,RIE 功 率为 150 W,压强为 0.798 Pa,SF₆/(Ar+SF₆)气体 配比为 0.231,刻蚀速率为 162 nm/min 时分别用 20 倍金相显微镜,2000 倍扫描电子显微镜(SEM) 观测的刻蚀表面形貌图。从图 3 可以看出,刻蚀表 面很粗糙,用台阶仪定量分析表面形貌如图 3(c)所 示,扫描长度为 1070 μ m,测量的刻蚀底部表面粗糙 度均方根(RMS)值为 31.28 nm。图 4(a)、(b)为在 ICP 功率为 1000 W,RIE 功率为 150 W,压强为 0.532 Pa,SF₆/(Ar+SF₆)气体配比为 0.077,刻蚀 速率为152 nm/min时分别用 20 倍金相显微镜, 2000 倍扫描电子显微镜观测的刻蚀表面形貌图。 图 4(c)为用台阶仪扫描 1070 μ m 长度刻蚀样品表 面形 貌 图,刻蚀底 部表 面粗 糙度 RMS 值 为 1.37 nm。



图 3 样品表面形貌。(a) 20 倍金相显微镜图像;(b) SEM 图像;(c)台阶仪测试图 Fig. 3 Sample surface morphology. (a) Image of 20 times magnification of metallographic microscope; (b) SEM image; (c) surface profile

周钰杰等: 掺镁铌酸锂晶体的 ICP 刻蚀性能



图 4 样品表面形貌。(a) 20 倍金相显微镜图像;(b) SEM 图像;(c)台阶仪测试图 Fig. 4 Sample surface morphology. (a) Image of 20 times magnification of metallographic microscope; (b) SEM image; (c) surface profile

另外研究了刻蚀表面粗糙度随着 SF₆/(Ar+ SF₆)气体配比的变化,如图 5 所示,在 ICP 功率为 1200 W,RIE 功率为 150 W,压强为 0.798 Pa,SF₆/ (Ar+SF₆)气体配比从 0.077 增加到 0.808 时,刻 蚀底部表面的粗糙度 RMS 值从 2.48 nm 增加到 62.3 nm。刻蚀底部表面粗糙度的增加可以理解为 随着气体配比中 SF₆ 含量的增加,由于化学反应和 物理离子轰击导致的刻蚀底部沉积物增多,表面粗 糙度增加。







综合考虑刻蚀速率和表面粗糙度,得出最佳的 刻蚀参数选择: ICP 功率为 1000 W, RIE 功率为 150 W, 压强为0.532 Pa, SF₆/(Ar+SF₆)气体配比 为 0.077 时,刻蚀速率为 152 nm/min,刻蚀表面粗 糙度为 1.37 nm。但随着刻蚀时间增长,刻蚀速率 会降低,表面粗糙度也会增加。利用最佳的刻蚀参 数,刻蚀时间为 30 min,得到了所需要的 2.5 μ m 的 刻蚀深度,侧壁角度 74.8°,扫描电子显微镜观测刻 蚀侧面如图 6 所示。



图 6 最佳刻蚀条件下刻蚀 Mg:LiNbO₃脊形波导 侧壁扫描电子显微镜图片

Fig. 6 SEM image of ridge Mg:LiNbO₃ waveguide using optimal etching conditions

4 结 论

本文主要研究了用 SF。和 Ar 作为刻蚀气体, 在不同 ICP 功率、RIE 功率、反应室气压以及不同 $SF_6/(Ar+SF_6)$ 气体配比条件下 Mg:LiNbO₃ 的 ICP 刻蚀速率。研究得出在 Mg:LiNbO3 晶体的 ICP 刻蚀反应中,物理轰击占主导地位,化学反应起 辅助作用。在选择刻蚀参数时,提高 RIE 功率和反 应气体中 Ar 气的比例,增强物理轰击作用,能够有 效地提高晶体刻蚀速率。同时适当增加 ICP 功率 和反应气体中 SF。气体的比例,增强 ICP 刻蚀的化 学反应,也能提高刻蚀速率。在腔体内气体总量恒 定的情况下,降低腔体内的气压,加快腔体内排气速 度,使化学反应产生的挥发性产物快速离开刻蚀表 面,也能提高刻蚀反应速率。同时还研究了刻蚀表 面粗糙度随 SF₆/(Ar+SF₆)气体配比的变化,得到 最佳的刻蚀参数:ICP 功率为 1000 W,RIE 功率为 150 W, 压强为 0.532 Pa, SF₆/(Ar+SF₆) 气体配比 为 0.077 时,刻蚀速率为 152 nm/min,刻蚀表面粗 糙度为 1.37 nm。用此最佳刻蚀参数条件得到刻蚀 深度为 2.5 μm,侧壁角度 74.8°的脊形铌酸锂波导 结构。基于本研究,ICP 刻蚀工艺在铌酸锂光电器 件制作加工中具有广泛的应用前景。

参考文献

- 1 Wang Jian, Sun Junqiang. A novel high-speed all-optical wavelength converter within the 1.5 μ m band based on sum-frequency generation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(10): 1384~1388
- 王 健, 孙军强. 基于和频效应 1.5 μm 波段新型高速全光波长 转换器[J]. 中国激光, 2006, **33**(10): 1384~1388
- 2 Yan Boxia, Bi Yong, Wang Dongdong *et al.*. Compact and highly efficient 3.8 W intracavity frequency-doubled Nd: YVO₄/PPMgLN green laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0302007

颜博霞,毕 勇,王栋栋等.紧凑高效的 Nd:YVO4/PPMgLN 腔内倍频 3.8 W 连续绿光激光器[J].中国激光,2011,38(3):0302007

3 Liu Tong, Wang Xiaobo, Liu Lei *et al.*. Mid-infrared synchronously pumped picosecond optical parametric oscillator based on PPMgLN crystal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1202003

刘 通, 汪晓波, 刘 磊 等.基于周期极化掺镁铌酸锂晶体的中 红外同步抽运皮秒光参量振荡器[J].中国激光,2011,**38**(12): 1202003

4 Yang Dingzhong, Jiang Peipei, Chen Tao *et al.*. PPMgLN-based high power optical parametric oscillator pumped by a pulsed fiber laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 34~37 杨丁中,姜培培,陈 滔等. 基于周期性畴极化反转掺镁铌酸锂

晶体的脉冲光纤激光器抽运的高功率光参量振荡器[J]. 中国激 光,2010,**37**(1):34~37

5 T. Takaoka, M. Fujimura, T. Suhara. Fabrication of ridge

waveguides in LiNbO₃ thin film crystal by proton-exchange accelerated etching[J]. *Electron. Lett.*, 2009, 45(18): 940~941

- 6 S. M. Zhang, K. M. Wang, X. Z. Liu *et al.*. Planar and ridge waveguides formed in LiNbO₃ by proton exchange combined with oxygen ion implantation [J]. *Opt. Express*, 2010, 18 (15): 15609~15617
- 7 T. Kishimoto, K. Nakamura. Periodically poled MgO-doped stoichiometric LiNbO₃ wavelength converter with ridge-type annealed proton-exchanged waveguide [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2011, **23**(3): 161~163
- 8 O. Tadanaga, M. Asobe, H. Miyazawa *et al.*. Efficient 1.55 μ m-band quasi-phase-matched ZnO-doped LiNbO₃ wavelength converter with high damage resistance[J]. *Electron. Lett.*, 2003, **39**(21): 1525~1527
- 9 J. Hopwood. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing[J]. Plasma Sources Sci. Technol., 1992, 1(2): 109~116
- 10 N. Mitsugi, H. Nagata, K. Shima *et al.*. Challenges in electron cyclotron resonance plasma etching of LiNbO₃ surface for fabrication of ridge optical waveguides [J]. J. Vacuum Sci. Technol. A, 1998, 16(4): 2245~2251
- H. Nagata, N. Mitsugi, K. Shima *et al.*. Growth of crystalline LiF on CF₄ plasma etched LiNbO₃ substrates [J]. J. Cryst. Growth, 1998, 187(3): 573~576
- 12 M. Tamura, S. Yoshikado. Etching characteristics of LiNbO₃ crystal by fluorine gas plasma reactive ion etching [J]. Sci. Technol. Adv. Mater., 2001, 2(3-4): 563~569
- 13 W. J. Park, W. S. Yang, W. K. Kim *et al.*. Ridge structure etching of LiNbO₃ crystal for optical waveguide applications[J]. *Opt. Mater.*, 2006, 28(3); 216~220
- 14 Ying Zaisheng, Huang Tao. Reactive ion etching of LiNbO₃[J]. *Microfabrication Technology*, 1992, (1): 35~38 应再生,黄 涛. 铌酸锂的反应离子刻蚀[J]. 微细加工技术, 1992, (1): 35~38

栏目编辑:韩 峰