

文章编号: 0253-2239(2004)09-1279-4

## 在硅片上沉积厚二氧化硅的火焰水解法研究\*

郜定山 李建光 王红杰 安俊明 李 健 韩培德 胡雄伟  
(中国科学院半导体研究所光电子研究发展中心, 北京 100083)

**摘要:** 用火焰水解和高温烧结的方法在单晶硅基片上制备了厚  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  光波导包层材料。并用扫描电镜(SEM)和 X 射线粉末衍射(XRD)方法对其微观形貌和物相结构进行了观察和检测。重点对硅基片上沉积厚  $\text{SiO}_2$  时的龟裂和析晶问题进行了深入研究。从扫描电镜照片可以看出,火焰水解法形成的  $\text{SiO}_2$  粉末呈多孔的蜂窝状结构。这种粉末具有很高的比表面积,因而很容易烧结成玻璃。X 射线衍射图谱表明,这种粉末是完全非晶态的。经过烧结以后,从扫描电镜照片可以明显看出硅基片上的  $\text{SiO}_2$  薄膜出现龟裂。同时,X 射线衍射测试结果表明有少量  $\text{SiO}_2$  析晶。而通过在  $\text{SiO}_2$  中掺入  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,上述龟裂和析晶完全消失。用这种工艺制备的  $\text{SiO}_2$  波导包层材料厚度达到 20  $\mu\text{m}$  以上,表面光滑、没有龟裂,而且是完全玻璃态的,可以用于制备性能优良的各种硅基二氧化硅波导器件。

**关键词:** 光学材料; 光波导材料; 二氧化硅; 火焰水解; 龟裂; 析晶  
中图分类号: TN252 文献标识码: A

## Research on the Deposition of Thick Silica on Silicon Substrate by Flame Hydrolysis Deposition

Gao Dingshan Li Jianguang Wang Hongjie An Junming Li Jian Han Peide Hu Xiongwei  
(*Research and Development Center for Optoelectronics, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)  
(Received 22 May 2003; revised 21 August 2003)

**Abstract:** Thick  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  cladding materials for waveguide are fabricated on single crystal silicon substrate by flame hydrolysis deposition and high-temperature consolidation. The micro-morphologies and phase structures of the samples are observed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The main research focuses on the cracking and crystallizing of the thick silica film deposited on silicon substrate. It can be seen from the SEM photo that the silica particles are porous and like a honeycomb. These particles have very high ratio surface area, which make it consolidated to form glass easily. The XRD spectrum indicates that these particles are completely non-crystal. But after consolidation, it can be seen obviously from the SEM photo that cracks appears on the silica film on the silicon substrate. And the XRD result shows a little of silica crystallized. However, the above-mentioned cracks and crystallization disappeared thoroughly by doping with small amount of  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  into  $\text{SiO}_2$ . The silica waveguide cladding material fabricated by this procedure has a thickness above 20 micrometers. It has smooth and crack free surface and non-crystal phase structure. This  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  cladding material is very fit for fabricating all kinds of silica-on-silicon waveguide devices.

**Key words:** optical materials; optical waveguide materials; silica; flame hydrolysis deposition; crack; crystallizing

\* 国家自然科学基金(69889701)、国家重点基础研究发展规划(G2000036602)资助课题。

E-mail: dingshang@red.semi.ac.cn

收稿日期:2003-05-22;收到修改稿日期:2003-08-21

## 1 引 言

随着光通信系统传输速度和容量的迅猛增长,对各种波导型无源器件的需求也与日俱增,如光开

关、波分复用器、衰减器等。这类无源器件都是基于平面光波回路发展起来的,其突出优点是能在单个衬底上集成大量的波导结构,从而有效实现了对导波光信号的复杂控制<sup>[1,2]</sup>。硅基二氧化硅波导材料能很好地与光纤的模场匹配,从而大大降低无源器件的耦合损耗<sup>[2~5]</sup>。目前,硅基二氧化硅材料已经用来制作各种先进的光无源器件<sup>[3~6]</sup>。

在硅基二氧化硅波导中,掺  $\text{GeO}_2$  的高折射率的  $\text{SiO}_2$  芯层被包埋在掺  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  的低折射率的包层当中。这种结构要求包层厚度至少在  $15\ \mu\text{m}$  以上,以防止芯层中的导波光信号泄漏到高折射率的硅衬底中。此外,还要求包层的折射率和厚度均匀、包层与芯层的界面光滑平整,以满足各种波导器件的设计要求。目前,在硅衬底上制备厚  $\text{SiO}_2$  包层材料的方法主要有两种:化学气相沉积法(CVD)和火焰水解法(FHD)。然而,化学气相沉积法沉积  $\text{SiO}_2$  的速率很低,通常只能达到  $100\ \text{nm}/\text{min}$ 。并且,每沉积  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  的  $\text{SiO}_2$  都需要退火一次,以消除化学气相沉积法生长时的残余应力。因此,用化学气相沉积法很难制备出厚的  $\text{SiO}_2$  材料。

与化学气相沉积法相比,火焰水解法能比较容易地在硅片上生长厚达几十甚至上百微米的  $\text{SiO}_2$  包层材料。日本的 NTT 公司和苏格兰的格拉斯哥大学最早采用火焰水解法制造硅基二氧化硅波导器件<sup>[7]</sup>。由于 Si 的热膨胀系数( $2.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )与  $\text{SiO}_2$  的热膨胀系数( $3.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )相差很大,在硅片上沉积厚纯  $\text{SiO}_2$  时很容易产生龟裂<sup>[3]</sup>。而且,在低于硅片熔点的温度下很难使纯  $\text{SiO}_2$  粉末玻璃化。在实际的火焰水解工艺中,在  $\text{SiO}_2$  包层材料中掺入少量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,来提高  $\text{SiO}_2$  的热膨胀系数,同时降低  $\text{SiO}_2$  的软化温度<sup>[2]</sup>。

因此,龟裂和析晶等问题是目前硅基片上生长厚  $\text{SiO}_2$  的主要难点。本文用扫描电镜和 X 射线物相衍射等方法深入研究了硅基片上生长厚  $\text{SiO}_2$  时的龟裂和析晶问题。采用火焰水解法和随后的高温烧结,在硅片上制备了  $20\ \mu\text{m}$  以上的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  包层材料。并用扫描电镜和 X 射线物相衍射方法对火焰水解沉积的粉末和高温烧结后的包层材料的微观形貌和物相结构进行了分析检测。

## 2 实验方法

火焰水解沉积设备如图 1 所示。 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{BBr}_3$  和  $\text{POCl}_3$  等源气体经充分混合后送入氢氧焰喷枪中。

将硅片放在匀速旋转的转台上,氢氧焰喷枪沿转台轴向来回移动,喷枪移动速度随喷枪位置变化。各种源气体在氢氧焰中水解产生的微细粉末沉积到硅片表面,形成一层均匀、疏松的粉末层。在  $\text{SiCl}_4$  源气体中掺入 0.08 摩尔分数的  $\text{BBr}_3$  和 0.01 摩尔分数的  $\text{POCl}_3$ ,以降低火焰水解合成粉末的软化点。经火焰水解沉积后,将沉积了多孔粉末层的硅片送入高温炉中,升温至  $1380\ ^\circ\text{C}$ ,保温 3 h,然后自然降至室温。经过高温烧结,多孔粉末可以转变成透明的  $\text{SiO}_2$  玻璃。

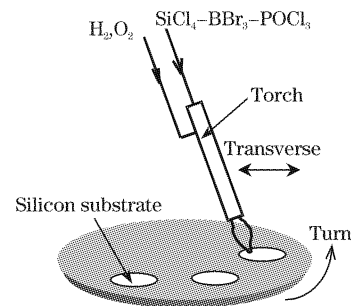


Fig. 1 The experimental setup for flame hydrolysis deposition

## 3 实验结果与讨论

各种样品的微观形貌可以通过扫描电镜照片来观察。图 2(a)是火焰水解沉积的  $\text{SiO}_2$  粉末的表面形貌照片。从图中可以看出, $\text{SiO}_2$  粉末呈一种蜂窝状的疏松结构。微细的粉末颗粒相互堆积在一起,颗粒间有较大的孔隙,从而形成疏松结构。粉末颗粒的平均粒径大约是  $0.1\ \mu\text{m}$ 。这种疏松多孔的  $\text{SiO}_2$  具有很高的比表面积,所以很容易烧结成透明的玻璃。

图 2 中(b)和图 2(c)显示了经过烧结以后的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  包层材料的表面形貌。从图 2(b)可以看出,在  $\text{SiO}_2$  包层表面有明显的裂纹。通过反复调整火焰水解和烧结工艺参量,仍然难以避免裂纹的产生。通常认为,硅和二氧化硅热膨胀的不匹配是造成龟裂的主要原因。

因此,为了避免产生裂纹,在  $\text{SiCl}_4$  源中掺入 0.08 摩尔分数的  $\text{BBr}_3$  和 0.01 摩尔分数的  $\text{POCl}_3$ 。这种混合源气体在高温氢氧焰中水解,形成  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  复合氧化物。经高温烧结后, $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  的表面形貌如图 2(c)所示。可以看出,其表面非常光滑,不存在龟裂。这一现象表明,掺入  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,可以提高  $\text{SiO}_2$  玻璃的热膨胀系数,从而显著减小 Si 和  $\text{SiO}_2$  热膨胀不匹配所产生的热应力。

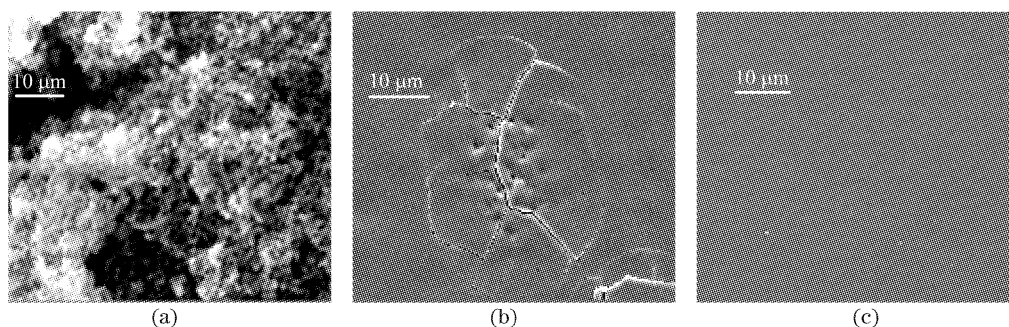


Fig. 2 The surface morphologies of (a) particles deposited by flame hydrolysis deposition (b)  $\text{SiO}_2$  cladding after consolidation (c)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  buffer after consolidation

图 3 是  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  包层材料的截面扫描电镜照片。可以清楚地看到,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  包层的厚度为  $23.9 \mu\text{m}$ 。对于我们所研究的相对折射率差为  $0.75\%$  的波导器件来说, 这样厚的下包层足以保证器件芯层的光信号不泄漏至硅衬底。

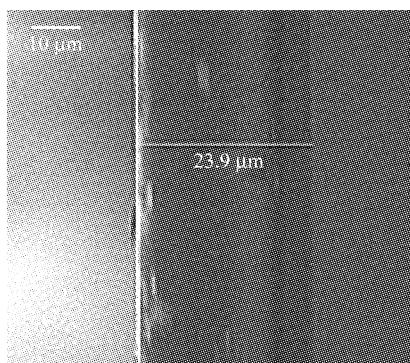


Fig. 3 The cross section view of the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  buffer by scanning electron microscope

此外, 材料的非晶玻璃态对于下包层来说是非常重要的。否则, 包层中的晶粒会导致导波光信号在芯层、包层界面处的严重散射, 使得器件的损耗很大。因此, 需要用 X 射线物相衍射方法检测样品的物相结构。

火焰水解法沉积的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  粉末的 X 射线衍射图谱如图 4 中 (a) 和 (b) 所示。两种样品的图谱都有一个宽而平缓的峰, 这说明  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  粉末都呈明显的非晶态结构。同时, 图谱 (b) 中的峰强比 (a) 强得多, 这可能是由于  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  粉末有某种析晶倾向。

经高温烧结后,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  粉末都变成了玻璃。图 5 显示了这两种玻璃的 X 射线衍射图谱。图 5 中图谱 (a) 是  $\text{SiO}_2$  包层的 X 射线衍射图谱, 图谱中有 3 个小的衍射峰, 其  $d$  值分别为  $0.404 \text{ nm}$ 、 $0.284 \text{ nm}$  和  $0.248 \text{ nm}$ , 正好是方石英的三强衍射峰。这说明  $\text{SiO}_2$  玻璃中含有很少量的方石英。

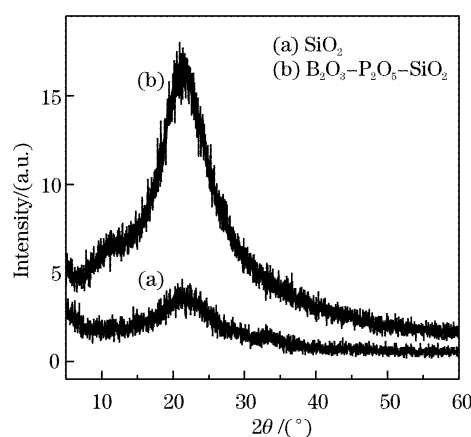


Fig. 4 The X-ray diffraction spectra of the particles deposited by flame hydrolysis deposition

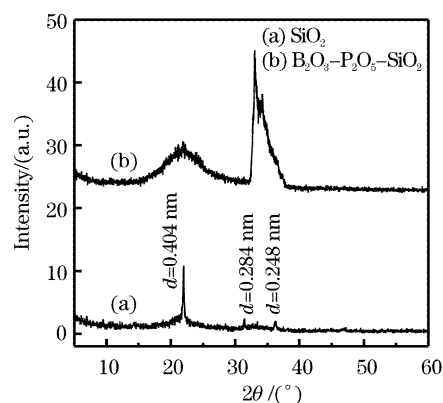


Fig. 5 The X-ray diffraction spectra of the glass buffers

图 5 中图谱 (b) 是  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  包层玻璃的 X 射线衍射图谱。可以看到, 其中  $2\theta$  角从  $15^\circ$  到  $30^\circ$  范围内有一很宽的峰。这说明  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  包层具有比  $\text{SiO}_2$  包层更好的非晶态结构。这里必须注意, 在  $2\theta = 33^\circ$  处的强衍射峰不是  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  的衍射峰, 而是硅衬底的衍射峰。

**结论** 本文用火焰水解法在硅片上制备了  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  波导包层材料。扫描电镜观察发

现,火焰水解沉积的粉末呈多孔疏松结构,这种结构有利于烧结形成玻璃。 $\text{SiO}_2$ 包层由于与硅衬底的热膨胀不匹配,很容易在烧结时产生龟裂。而通过掺入0.08摩尔分数的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和0.01摩尔分数的 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,在硅片上成功制备了光滑、没有龟裂的 $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 波导包层材料。这种波导包层的厚度达到了20  $\mu\text{m}$ 以上。另外,X射线衍射图谱证明 $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 波导包层是玻璃态的,完全适合用来制作各种波导器件。

#### 参 考 文 献

- 1 Okamoto K. Recent progress of integrated optics planar lightwave circuits. *Opt. Quant. Electron.*, 1999, **31**(2): 107~129
- 2 Ruano J M, Benoit V, Aitchison J S *et al.*. Flame hydrolysis deposition of glass on silicon for the integration of optical and microfluidic devices. *Anal. Chem.*, 2000, **72**(5): 1093~1097
- 3 Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated-optic components. *Opt. Quant. Electron.*, 1990, **22**(4): 391~416
- 4 Kawachi M. Recent progress in silica-based planar lightwave circuits on silicon. *IEE Proc. Optoelectron.*, 1996, **143**(5): 257~262
- 5 Kawachi M, Yasu M, Kobayashi M. Flame hydrolysis deposition of  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  glass planar optical waveguides on silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, **22**(12): 1932
- 6 Li Y P, Henry C H. Silica-based optical integrated circuits. *IEE Proc. Optoelectron.*, 1996, **143**(5): 263~280
- 7 Edahiro T, Kawachi M, Sudo S *et al.*. Deposition properties of high-silica particles in the flame hydrolysis reaction for optical fiber fabrication. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(11): 2047~2054