

УДК 535.375.54, 539.23

ВОЛНОВОДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАПРЯЖЁННОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© О. И. Семенова¹, М. Л. Косинова², Zhi-Yong Li³, А. А. Немкова³,
Yu-De Yu³

¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

²*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3*

³*Institute of Semiconductors CAS,
100083, China, Beijing, A35 Qing Hua East Road
E-mail: oisem@isp.nsc.ru*

Созданы микроструктуры волноводов на основе напряжённого кремния с использованием плёнок карбонитрида и нитрида кремния в качестве оптических покрытий. Разработана методика плазмохимического осаждения диэлектрических плёнок, которая позволила получить высокие значения собственных механических напряжений (около 700 МПа). Представлены результаты сканирования волноводных структур с использованием метода комбинационного рассеяния света. Показано, что нанесение плёнок нитрида и карбонитрида кремния привело к появлению сжимающих напряжений в кремниевом волноводе, что зафиксировано сдвигом положения максимума основного пика рассеяния на ЛО-фонах напряжения в сторону более высоких значений волновых чисел. Оценка величин сжимающих напряжений в кремниевом волноводе с верхним слоем нитрида кремния и карбонитрида кремния даёт 350 и 250 МПа соответственно, что достаточно для появления в кремнии нелинейных оптических свойств (эффект Поккельса).

Ключевые слова: планарные оптические волноводы, напряжённый кремний, нитрид кремния, карбонитрид кремния, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.15372/AUT20190507

Введение. Кремниевая нанофотоника в последние годы развивается особенно бурно и, возможно, уже в ближайшем будущем будет найден способ замены классических микросхем устройствами, основанными на распространении светового сигнала. В настоящее время актуальными являются разработки фотонных интегральных схем для задач записи, передачи, обработки и хранения информации [1–3]. Основным материалом для их создания является кремний, что позволяет интегрировать оптические схемы с электронными и применить КМОП-технологии (комплементарная структура металл—оксид—полупроводник), традиционно используемую в микроэлектронике. Для применения кремния в качестве материала активных элементов фотоники, таких как электрооптические модуляторы, требуется наличие нелинейных оптических свойств. Теоретически и экспериментально установлено, что в результате анизотропной деформации, понижающей симметрию кристаллической решётки, в кремнии проявляются свойства нелинейно-оптического материала [4–6].

Одним из наиболее простых способов введения неоднородной деформации в кремний является термическое окисление его поверхности. Более перспективным технологическим приёмом введения напряжений в кремний является плазмохимическое осаждение плёнок диэлектриков с высоким внутренним механическим напряжением. Традиционно для этого применяются напряжённые слои нитрида кремния, полученные с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с использованием силана и аммиака в качестве исходных веществ. По сравнению с термическим окислением этот процесс позволяет

использовать более низкие температуры осаждения и создавать как сжимающие, так и растягивающие напряжения [7].

Модуляция света в напряжённом кремнии была успешно продемонстрирована в ряде работ [4, 7, 8]. В [8] было изучено влияние ширины волновода на нелинейные эффекты в области длин волн телекоммуникационного диапазона (1550 нм) и показано, что при уменьшении ширины волновода электрооптический эффект может быть значительно улучшен и эффективная оптическая восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)} = 190$ пм/В. Для волновода шириной 385 нм получено в [9] максимальное значение $\chi^{(2)} = 336 \pm 30$ пм/В при длине волны 1630 нм. Во всех случаях в качестве верхнего слоя структуры подложка — кремниевый волновод — диэлектрик использовался плазмохимический $\text{SiN}_x\text{:H}$ с высоким значением внутреннего механического напряжения.

В работе [10] показано, что основными параметрами процесса PECVD, оказывающими наибольшее влияние на создание напряжений в плёнках нитрида кремния, являются температура осаждения и частота высокочастотного (ВЧ) разряда.

Поиск новых материалов для применения в фотоэлектронных устройствах не прекращается. Цель данной работы — создание напряжённых кремниевых волноводов с карбонитридом кремния ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$) и сравнение с традиционным нитридом кремния ($\text{SiN}_x\text{:H}$) в качестве верхних диэлектрических слоёв.

Экспериментальная часть. Для осаждения тонких плёнок гидрогенизированного нитрида кремния $\text{SiN}_x\text{:H}$ была использована установка плазмохимического осаждения из газовой фазы (частота 40,68 МГц). В качестве исходных веществ были взяты силан SiH_4 и аммиак NH_3 . Методика синтеза плёнок и исследование их свойств описаны в работе [11], где показана перспектива их применения при изготовлении неохлаждаемых ИК-фотоприёмников, просветляющих покрытий солнечных элементов и трёхмерных микросистем. На основе ранее проведённых исследований свойств плёнок $\text{SiN}_x\text{:H}$ [10] были выбраны параметры осаждения для получения плёнок с высокими значениями механических напряжений. Напряжение в плёнках $\text{SiN}_x\text{:H}$ определялось по изменению кривизны подложки монокристаллического Si(111) до и после нанесения диэлектрического слоя. Как известно, в процессе формирования фотонных интегральных схем плёнки $\text{SiN}_x\text{:H}$ подвергаются циклическим тепловым нагрузкам до 400 °С. В связи с этим внутренние механические напряжения в плёнках изучались в инертной атмосфере *in situ* при нагреве образцов до 500 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Во всех проанализированных плёнках нитрида кремния начальные растягивающие напряжения наблюдаются в диапазоне 400–700 МПа. Плёнки, выращенные при 250 °С, имеют максимальное начальное механическое напряжение (700 МПа), и их величина достаточна для формирования напряжений в кремниевых волноводах, что было экспериментально установлено в работе [7]. На основании этого для нанесения слоёв $\text{SiN}_x\text{:H}$ на кремниевые волноводы выбраны следующие параметры синтеза плёнки: плотность мощности ВЧ (40,68 МГц) разряда 0,3 Вт/см², давление 0,08 Торр, соотношение потоков $\text{NH}_3\text{:SiH}_4 = 6$, температура подложки 250 °С.

Плёнки гидрогенизированного карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ были синтезированы методом PECVD (частота 40,68 МГц) с использованием паров кремнийорганического соединения бис(триметилсилил)этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ и дополнительного газа гелия [12]. Исследованы химический состав и свойства плёнок, синтезированных при различных температурах в диапазоне 100–400 °С. Плёнки имели высокий коэффициент пропускания (~90 % в области спектра 400–2000 нм) и ширину оптической запрещённой зоны от 3,6 до 2,3 эВ. Варьирование параметров синтеза позволяет получать слои с различной величиной коэффициента преломления (1,50–2,00). На основании полученных ранее результатов были выбраны параметры процесса осаждения, необходимые для нанесения плёнок с максимальным коэффициентом пропускания: мощность ВЧ (40,68 МГц) разряда

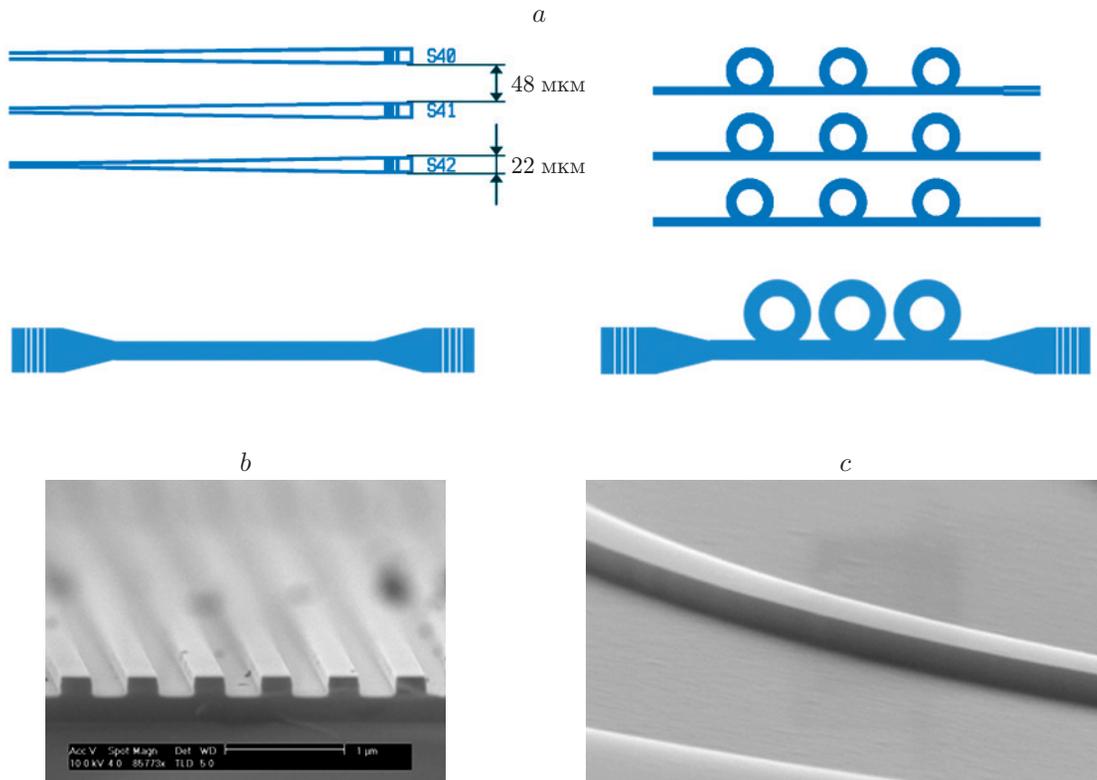


Рис. 1. Изображения волноводов: схемы (а) и СЭМ-изображения полоскового (b) и кольцевого (с) волноводов

20 Вт, общее давление в реакторе $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$ Торр, соотношение парциальных давлений компонентов исходной смеси $P_{\text{Et}(\text{SiMe}_3)_2}/P_{\text{He}} = 2,5$, температура подложки 300 °С.

Для проведения экспериментов по исследованию влияния материала диэлектрика на свойства волноводов были изготовлены кремниевые полосковые и кольцевые (диаметр 50 мкм) волноводы по стандартной КМОП-технологии. Для этого использовались пластины КНИ (кремний на изоляторе), состоящие из кремниевого слоя толщиной 340 нм и слоя диоксида кремния толщиной 2 мкм на кремниевой подложке. Кремниевые волноводы получены с помощью электронно-лучевой литографии и последующего процесса реактивного ионного травления с использованием SF_6 . Для ввода и вывода луча лазера волноводы снабжены дифракционными решёточными элементами на обоих концах. На рис. 1 представлены схемы и микрофотографии СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) созданных волноводов.

Для исследования свойств тестовых структур плёнки нитрида и карбонитрида кремния наносились на кремниевые волноводы. На рис. 2 представлена схема поперечного сечения полоскового оптического волновода с диэлектрическим слоем.

Запись спектров комбинационного рассеяния света проводилась при комнатной температуре в конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра LabRam HR800 (фирма Horiba Jobin Yvon) с длиной волны 532 нм, размер пятна луча лазера составлял около 1 мкм в диаметре. Особенностью прибора является высокое пространственное разрешение и режим автоматизированного высокоскоростного картирования. Это позволило сформировать массив из более 100 микрорамановских спектров и построить карту распределения интенсивностей сигнала при сканировании поперёк волновода. Спектры комбинационного рассеяния были получены в диапазоне 400–700 см^{-1} . Сканирова-

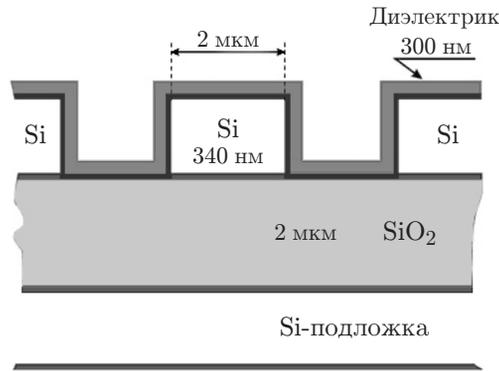


Рис. 2. Схема поперечного сечения тестовой структуры волновода с диэлектрическим слоем

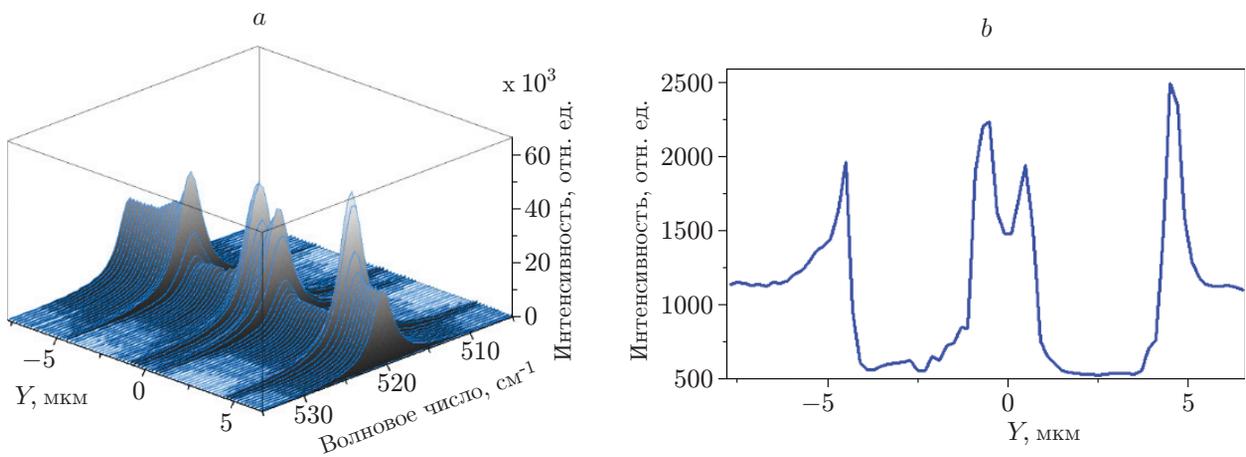


Рис. 3. Данные КРС: спектры напряжённого кремниевого волновода с покрытием $\text{SiN}_x\text{:H}$ для каждой точки сканирования (a); интенсивность сигнала КРС в зависимости от положения сканирования (b)

ние выполнялось с шагом 0,2 мкм. Для увеличения точности измерений снятие спектров от напряжённых микроструктур кремниевого волновода чередовалось с измерениями для ненапряжённой кремниевой пластины.

Результаты и их обсуждение. Плёнки нитрида и карбонитрида кремния применялись в качестве поверхностных слоёв для кремниевых полосковых и кольцевых волноводов. Следует отметить, что нитрид кремния является традиционным материалом для создания напряжённых кремниевых структур. Использование карбонитрида кремния для этих целей проведено впервые.

Микрорамановская спектроскопия применяется обычно для измерения распределения локальных напряжений в кремниевых структурах. Так как слои нитрида и карбонитрида кремния имеют высокий коэффициент пропускания ($\approx 95\%$) в области 532 нм, этот метод может быть использован для измерения приповерхностных напряжений в кремниевом волноводе.

Для исследования были выбраны полосковые волноводы шириной 2 мкм. На рис. 3 и 4 представлены измеренные спектры комбинационного рассеяния при сканировании поперёк волноводной структуры, два центральных пика соответствуют краям волновода. Покрытия из нитрида кремния (см. рис. 3) и карбонитрида кремния (см. рис. 4) деформи-

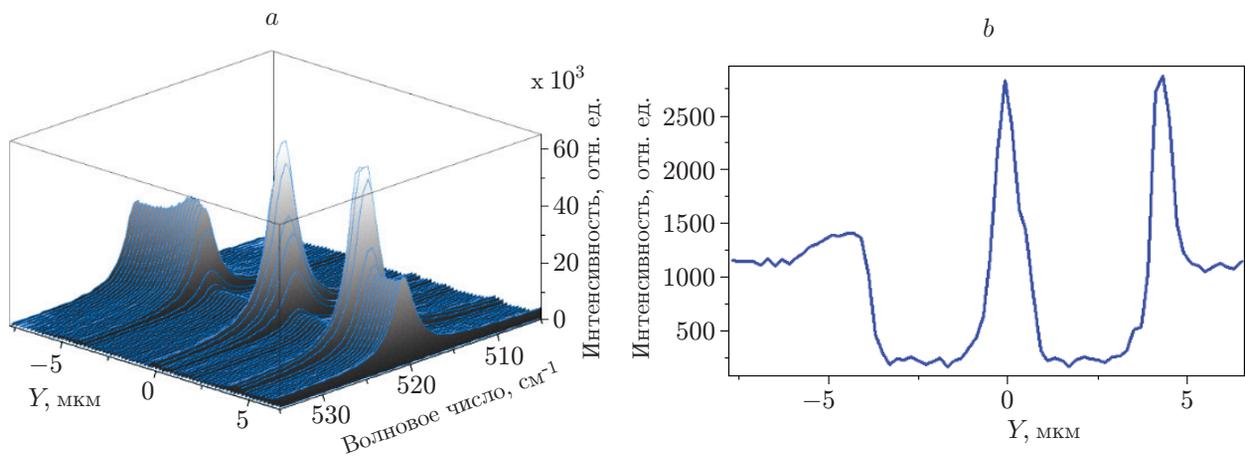


Рис. 4. Данные КРС: спектры напряжённого кремниевого волновода с покрытием $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ для каждой точки сканирования (a); интенсивность сигнала КРС в зависимости от положения сканирования (b)

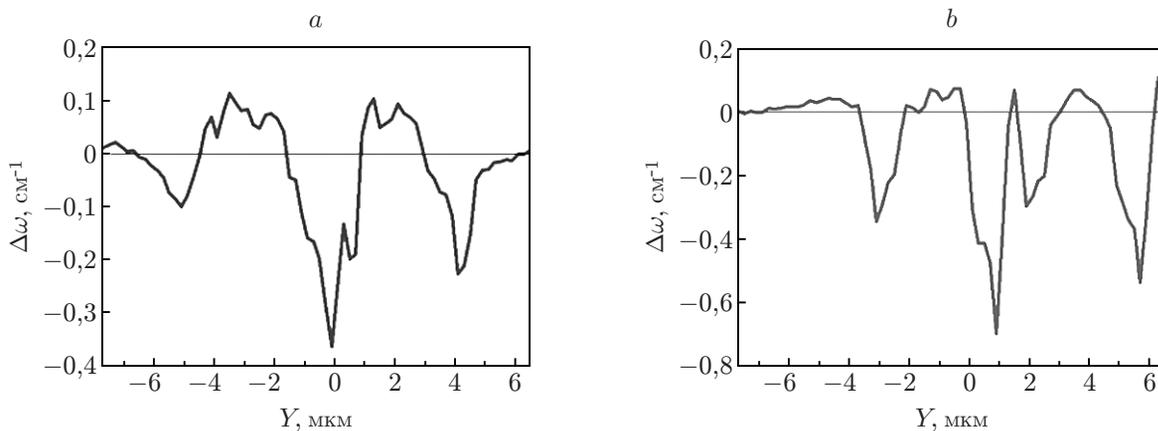


Рис. 5. Величина сдвига $\Delta\omega$ положения основного пика кремния в спектрах КРС для структур волноводов со слоями: $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (a) и $\text{SiN}_x\text{:H}$ (b)

руют кремниевый волновод, что отражается в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Отметим, что в спектре КРС ненапряжённого монокристаллического кремния присутствует только одна интенсивная узкая линия с частотой 520 см^{-1} , соответствующая пику рассеяния на LO-фононах кремния. Однако механическая деформация вызывает изменение этого значения. Сжимающее напряжение приводит к увеличению данной частоты, а растягивающее напряжение — к снижению.

На рис. 5 показан рассчитанный из вышеприведённых спектров сдвиг частоты пика кремния при сканировании поперёк волновода. Положение пика ненапряжённого кремния (520 см^{-1}) представлено в виде горизонтальной линии при значении 0. Отрицательный знак смещения пика ($\Delta\omega$) в спектре кремния из-за нанесённых плёнок $\text{SiN}_x\text{:H}$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ указывает на наличие сжимающего напряжения в волноводах.

В [13] установлена зависимость между величинами сдвига положения пика КРС кремния и механическими напряжениями, рассчитанными по данным высокоразрешающей рентгеновской дифракции:

$$\sigma(\text{МПа}) = -470\Delta\omega(\text{см}^{-1}), \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0,$$

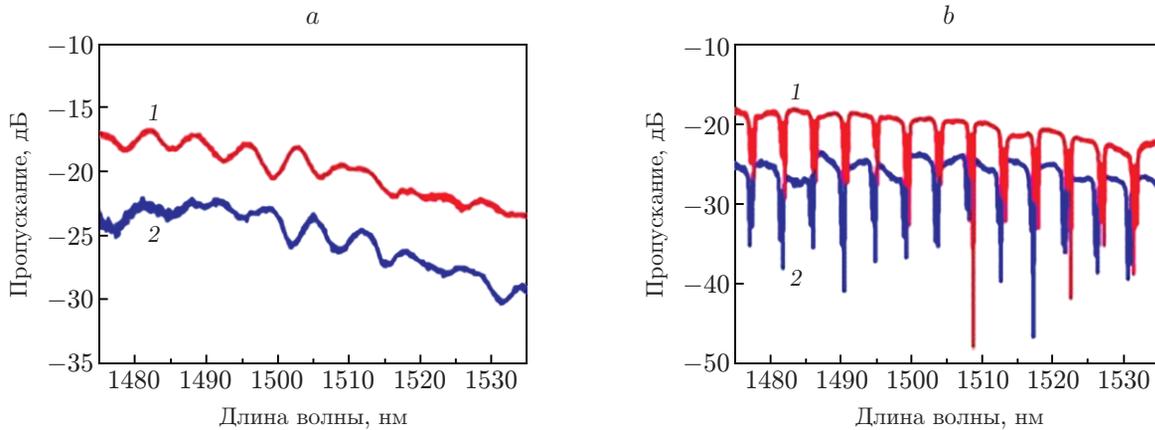


Рис. 6. Спектры пропускания волноводных структур: полосковых (а) и кольцевых (b) с покрытием из карбонитрида кремния (1) и без покрытия (2)

где σ (МПа) — механическое напряжение в кристалле кремния, ω — положение пика комбинационного рассеяния исследуемой структуры, ω_0 — положение основного пика комбинационного рассеяния для монокристаллического кремния без напряжения (520 см^{-1}).

Как видно на рис. 5, а, для кремниевого волновода со слоем из нитрида кремния максимальный сдвиг пика КРС составляет около $0,7 \text{ см}^{-1}$, что соответствует сжимающему напряжению в Si-волноводе около 330 МПа. Для слоя карбонитрида кремния максимальный сдвиг пика КРС составляет около $0,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, b), что соответствует напряжению сжатия 190 МПа. Как показано в [7], эти значения механических напряжений достаточны для появления нелинейно-оптических свойств (эффект Поккельса) в кремнии.

Для структур кремниевых волноводов с карбонитридной плёнкой были измерены оптические свойства. На рис. 6 показано пропускание для двух типов структур: полосковой (рис. 6, а) и кольцевой (рис. 6, b). В обоих случаях осаждение диэлектрического слоя уменьшает потери волноводов. Плёнки карбонитрида кремния в качестве поверхностного слоя демонстрируют эффективные просветляющие свойства.

Полученные результаты для кремниевых волноводов со слоями нитрида и карбонитрида кремния являются платформой для дальнейших исследований по созданию активных фотонно-кремниевых устройств.

Заключение. В данной работе предложен способ создания волноводов на напряжённом кремнии, совместимый с современной КМОП-технологией. Метод основан на введении деформации в кремниевые волноводы путём осаждения плёнок нитрида $\text{SiN}_x\text{:H}$ и карбонитрида $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ кремния в качестве верхних слоёв с высоким собственным напряжением. Использование карбонитрида кремния для этих целей было изучено впервые. Карбонитридные плёнки синтезированы методом PECVD с применением нетрадиционного кремнийорганического соединения как исходного вещества. Предлагаемые диэлектрические плёнки демонстрируют эффективные просветляющие свойства. С применением метода КРС-спектроскопии в оптическом диапазоне $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ получены массивы из более 100 спектров, позволившие рассчитать напряжения, возникшие в кремниевых волноводах. Результаты могут быть использованы в дальнейшем для формирования активных нелинейных фотонных устройств на основе кремния.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № 0300-2019-0018, № 0306-2019-0015) и National Natural Science

Foundation of China (гранты № 61807032, № 21804126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Topics** in Applied Physics. Silicon Photonics /Eds. L. Pavesi, D. J. Lockwood. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. Vol. 94. 398 p.
2. **Topics** in Applied Physics. Silicon Photonics II. Components and Integration /Eds. D. J. Lockwood, L. Pavesi. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. Vol. 119. 256 p.
3. **Thomson D., Zilkie A., Bowers J. E. et al.** Roadmap on silicon photonics // Journ. Opt. 2016. **18**, N 7. 073003.
4. **Govorkov S. V., Emel'yanov V. I., Koroteev N. I. et al.** Inhomogeneous deformation of silicon surface layers probed by second-harmonic generation in reflection // JOSA B. 1989. **6**, Is. 6. P. 1117–1124.
5. **Jacobsen R. S., Andersen K. N., Borel P. I. et al.** Strained silicon as a new electro-optic material // Nature. 2006. **441**, Is. 7090. P. 199–202.
6. **Schriever C., Bianco F., Cazzanelli M. et al.** Second-order optical nonlinearity in silicon waveguides: Inhomogeneous stress and interfaces // Adv. Opt. Mater. 2015. **3**, Is. 1. P. 129–136.
7. **Wehrspohn R., Schriever C., Schilling J.** Inhomogeneous strain in silicon photonics // ECS Trans. 2014. **61**, N 5. P. 161–173.
8. **Chmielak B., Matheisen Ch., Ripperda Ch. et al.** Investigation of local strain distribution and linear electro-optic effect in strained silicon waveguides // Opt. Express. 2013. **21**, Is. 21. P. 25324–25332.
9. **Damas P., Le Roux X., Le Bourdais D. et al.** Wavelength dependence of Pockels effect in strained silicon waveguides // Opt. Express. 2014. **22**, Is. 18. P. 22095–22100.
10. **Semenova O., Kozelskaya A., Li Zh.-Y., Yu Y.-D.** Mechanical strains in PECVD SiN_x:H films for nanophotonic application // Chinese Phys. B. 2015. **24**, N 10. 106801E.
11. **Semenova O. I., Devyatova S. F.** RF plasma chemical vapor deposition of SiN_x:H films // Inorganic Mater. 2012. **48**, N 8. P. 808–812.
12. **Ermakova E., Lis A., Kosinova M. et al.** Bis(trimethylsilyl)ethylamine: Synthesis, properties and its use as CVD precursor // Phys. Procedia. 2013. **46**. P. 209–218.
13. **Ryu S.-K., Zhao Q., Hecker M. et al.** Micro-Raman spectroscopy and analysis of near-surface stresses in silicon around through-silicon vias for three-dimensional interconnects // Journ. Appl. Phys. 2012. **111**, Is. 6. 063513.

Поступила в редакцию 21.06.2019

После доработки 24.07.2019

Принята к публикации 07.08.2019