

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СБОРКИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПРИЗМЕННЫХ МОДУЛЕЙ МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОПТИЧЕСКОГО КОНТАКТА

© 2009 г. В. В. Потелов, канд. техн. наук

“Красногорский завод, Зенит-техсервис”, г. Красногорск, Московская обл

E-mail: zenit@obltelecom.ru

Рассмотрены технологические вопросы очистки, хранения и перевозки четыреххлористого кремния и очистки оптических поверхностей перед нанесением пленки диоксида кремния при использовании технологии сборки оптических деталей методом глубокого оптического контакта.

**Ключевые слова:** кремнийэлементорганические соединения, особо чистые вещества, ректификация, кристаллизация, адсорбция.

Коды OCIS: 220.4610, 160.4670, 160.4760

Поступила в редакцию 12.05.2009

Высочайшие точностные параметры призмных модулей, необходимые для функционирования оптико-электронных комплексов с высокой пространственной ориентацией в основном обеспечиваются путем применения технологии глубокого оптического контакта (ГОК).

Метод глубокого оптического контакта – это бесклеевой способ монолитного соединения полированных заготовок оптических деталей с сохранением геометрии и качества соединяемых поверхностей. В качестве связующего слоя используют пленку диоксида кремния толщиной 135–150 нм, которая наносится химическим пиролизом или вакуумным напылением на одну из соединяемых поверхностей. Затем отдельные оптические элементы соединяются оптическим контактом и подвергаются термической обработке по определенным температурным режимам [1].

Сборки, полученные методом ГОКа, имеют точные оптические прозрачные поверхности, которые являются надежными и механически прочными. В результате получается такая сильная связь между двумя отдельными компонентами сборки, как будто вся сборка выполнена из единой заготовки, а прочность соединений отвечает строгим требованиям стандартов, предъявляемым к оптическим прецизионным сборкам по эксплуатационной надежности и выходным оптическим параметрам. Поскольку связующий материал ( $\text{SiO}_2$ ) не содержит никаких смол, собранные таким образом детали могут выдерживать высокие оптические нагрузки и низкие температуры. В этих сборках не наблюдается потеря на рассеяние и поглощение излучения и отсутствует

обезгаживание. Эта сборка химически устойчива и может использоваться в широком диапазоне материалов: как однородных, так и неоднородных кристаллов и стекол.

Склеивание больших площадей с помощью традиционного оптического контакта часто бывает затруднительно из-за неровности поверхности. Современные модифицированные процессы химического пиролиза расширяют технологические возможности сборки, делая возможным соединение с помощью оптического контакта больших поверхностей. Для реализации этого процесса необходимо разработать технологию очистки четыреххлористого кремния (ЧХК), способы его хранения и перевозки, а также методы подготовки оптических поверхностей к нанесению пленки диоксида кремния.

Полученный после синтеза четыреххлористый кремний ( $\text{SiCl}_4$ ) содержит примеси кремнийорганических соединений, алкилхлорсиланы, хлорированные углеводороды. Их относительное количество зависит от способа получения и содержания примесей в исходных веществах.

Помимо растворенных гомогенных примесей в полученной смеси после хлорирования содержится большое количество взвешенных гетерогенных частиц различного размера. Они возникают в жидкости как за счет уноса из реактора хлорирования, так и из-за гидролиза следами воды, содержащейся в хлоре, используемом инертном газе, за счет проникновения паров воды через уплотнения и др.

В связи с этим становится очевидным, что очистка ЧХК каким-либо единственным мето-

дом либо невозможна, либо выход продукта в результате будет мал.

Получение ЧХК высокой чистоты с высоким выходом возможно лишь с применением комплекса методов, каждый из которых обладает высокой эффективностью и избирательностью по отношению к той или иной группе примесей.

Схема глубокой очистки ЧХК состоит из нескольких технологических переделов и включает следующие стадии:

- предварительную дистилляцию синтезированного продукта, которая позволяет выделить наиболее легко- и труднолетучие примеси, а также подавляющее количество гетерогенных примесей, попадающих в продукт при синтезе;
- стадию термообработки в проточном реакторе, заполненном кварцевой насадкой при температуре 1100–1200 К, при которой происходит стабилизация химических форм в основном углеродсодержащих соединений, переходящих в нелетучую или труднолетучую формы;
- адсорбцию в паровой фазе для выделения примесей хлоридов VI группы Периодической системы;
- повторную ректификацию для выделения нелетучих и труднолетучих форм, образовавшихся на предыдущей стадии;
- финишную высокоэффективную ректификацию;
- испарение без кипения и конденсацию паров для удаления взвешенных микрочастиц субмикронных размеров.

Основным недостатком процесса термообработки является появление в ЧХК заметного количества гексахлордисилана, взрывоопасного при больших концентрациях. Подобные прецеденты имели место на установках получения высокочистого ЧХК.

Поэтому данная стадия обработки является крайне нежелательной и применяется лишь для получения продукта с исключительными характеристиками по чистоте.

Если требования к содержанию углеродсодержащих примесей не являются жесткими, то применение термообработки не обязательно. Это относится к случаю, когда ЧХК используется в дальнейшем для получения тетраэтоксисилана.

Существенное влияние на качество ЧХК при его использовании в технологии получения микроэлектронных компонентов оказывают микрогетерогенные примеси или витательные частицы. Они представляют собой твердофазные агрегаты, распределенные в жидкости. Системы, содержащие такие агрегаты, чрезвычайно

устойчивы за счет броуновского движения этих частиц. Их седиментация происходит медленно, а при тепловом воздействии они легко снова переходят в жидкость. Часто они являются основной причиной появления в эпитаксиальных слоях кремния дефектов структуры и ухудшают морфологию поверхности растущих слоев [2, 3].

При соединении двух оптических деталей методом ГОК с предварительно нанесенной пленкой  $\text{SiO}_2$  в зоне контакта наличие гетерогенных включений даже малых размеров может самым принципиальным образом сказаться на свойствах получаемых изделий. Поэтому вопрос об очистке от этих примесей по-прежнему остается актуальным. Очистку жидкостей в таком случае обычно проводят двумя методами – фильтрационным и дистилляционным без кипения (*sub-boil*). Оба метода имеют свои достоинства и недостатки.

Фильтрационные методы связаны с применением мембран, которые в условиях высокоагрессивной среды, такой как ЧХК, могут разрушаться и сами превращаться в генераторы витательных частиц.

Для фильтрации высокоагрессивного ЧХК от микрочастиц были использованы фторолоновые мембраны. Результатом их использования на первой стадии фильтрации была существенная очистка от взвешенных частиц. Однако при длительной эксплуатации сами фильтрующие элементы становились генераторами частиц, причем размеры этих частиц колебались в широком диапазоне и были невоспроизводимы от образца к образцу.

Однако при необходимости ультрафильтрации частиц размером менее 1000 Å требуется применять фильтры с чрезвычайно малой производительностью и высоким перепадом давления на элементе. В процессе фильтрации необходимо иметь достаточный объем воды для удаления основного количества взвешенных частиц на мембране, в особенности большого размера. Это требование основано на том, что при высоком уровне начальной загрязненности жидкости происходит быстрая забивка фильтрующего элемента, и требуется либо его замена, либо промывка встречным или параллельным потоком жидкости. Особенно сильно этот эффект проявляется при использовании фильтров с калиброванными размерами отверстий, например, с так называемыми “ядерными фильтрами”. Это существенно усложняет устройства фильтрации и их обслуживание.

По сравнению с фильтрацией дистилляционный метод обладает весьма значительными

преимуществами. Во-первых, требования к начальной чистоте по витательным частицам не такие жесткие, как в фильтрационном методе. Более того, по отношению к частицам крупного размера такие требования практически не предъявляются. Во-вторых, не требуется применения фильтрующих элементов, выполненных из материалов с высокой удельной поверхностью, которая может быть источником микрогетерогенных примесей. В-третьих, возможно повышение производительности установки за счет увеличения до определенного значения скорости испарения жидкости.

Очистку от витательных субмикронных частиц проводили методом испарения со свободной поверхности без кипения на кварцевой установке.

Были проведены эксперименты по определению зависимости содержания взвешенных частиц ЧХК от скорости испарения. Определение концентрации частиц в жидкости проводили на приборе “ЛАМ-4”. Результаты определения представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, при снижении нагрузки и удельной скорости испарения эффективность очистки от частиц большого размера увеличивается, однако она не столь существенна для частиц малого размера.

Коэффициенты разделения “жидкость–пар” для бинарных систем на основе  $\text{SiCl}_4$  представлены в табл. 2.

Чистота  $\text{SiCl}_4$  после очистки, представлена в табл. 3.

Очищенный  $\text{SiCl}_4$  дал хорошие результаты по выходу годных изделий и повторяемости результатов после соединения оптических деталей методом ГОК.

Сохранение качества высокочистого вещества при его длительном хранении, транспортировке и использовании является одним из основных требований к технологии очистки и хранения этих веществ, поскольку переход примесей из материала тары может решающим образом сказываться на потребительских качествах вещества.

Материалы тары должны удовлетворять требованиям высокой физико-химической и механической стойкости.

Набор конструкционных материалов для изготовления транспортной и технологической тары включает в себя различные виды металлических сплавов, полимерных материалов, кварцевое и химически стойкое стекло.

Полимерные материалы типа полиэтилена и полипропилена являются источниками по-

явления в сохраняемых веществах примесей пластификаторов, в жидкостях появляются гетерогенные примеси – микрочастицы субмикронных размеров, которые могут уноситься при барботаже газа-носителя через жидкость и служить источником появления дефектов поверхности, ухудшения ее морфологии при осаждении пассивирующих покрытий из диоксида кремния. Таким образом, несмотря на очевидные преимущества полимеров – относительную дешевизну и механическую прочность, эти материалы имеют ограниченную применимость для использования их при изготовлении тары для высокочистых кремнийэлементорганических соединений (КЭОС). Кроме того, при длительном хранении КЭОС и ЧХК в полимерной таре последние теряют механическую стойкость. В таре появляются сквозные трещины, что приводит к ее полному разрушению.

Таким образом, тара из полимерных материалов не может быть рекомендована для хранения высокочистых ЧХК и КЭОС.

Применение фторопласта ограничивается трудностью создания уплотнений, ограничиваю-

**Таблица 1.** Зависимость содержания взвешенных частиц в ЧХК от скорости испарения

Скорость испарения, $\text{см}^3/\text{см}^2\text{ч}$	Содержание взвешенных частиц в $1 \text{ см}^3$ конденсата			
	более 1 мкм	1 мкм	0,5 мкм	0,2 мкм
0,5	—	—	10–20	200
1	—	2–5	50–100	> 1000
2	—	30–50	300–800	>> 1000
4	3–5	100–500	> 1000	>> 1000

**Таблица 2.** Коэффициенты разделения “жидкость–пар” для бинарных систем на основе  $\text{SiCl}_4$

Примесь	Fe	Si	Al	Ga	Cr*
Коэфф. раздел.	$25 \pm 3$	> 120	$40 \pm 5$	$35 \pm 5$	> 250

\* – труднолетучая примесь.

**Таблица 3.** Содержание примесей в исходном и очищенном  $\text{SiCl}_4$  ( $\times 10^{-4}$  % масс)

Примесь	Al	Ga	In	Fe	Sn	Zn	Si
В-во							
$\text{SiCl}_4$ исх.	250	—	130	25	18	15	30
$\text{SiCl}_4$ очищ.	2	—	15	0,1	0,5	1,1	0,1

щих возможность контакта сохраняемых высокочистых соединений с окружающей средой. Как показывает многолетний опыт применения этих материалов, удовлетворительного решения данной проблемы к настоящему времени еще не найдено.

Возможно также использование кварцевых емкостей, устойчивых к коррозионному воздействию, однако их использование ограничено низкой стойкостью кварца на излом и высокой вероятностью разрушения емкостей при механических воздействиях.

Стекло и синтетический кварц обладают существенно более высокой химической стойкостью к переходу из них примесей в сохраняемые материалы и могут быть использованы для хранения, транспортировки и изготовления из них барботажных устройств технологических установок осаждения слоев. Однако существенным недостатком этих конструкционных материалов является их хрупкость, что весьма важно при многократном применении. К тому же в настоящее время цены на синтетический кварц высокой чистоты постоянно растут, достигая 3000 руб./кг.

Исходя из удобства использования (механическая стойкость, безопасность при перевозке и проч.), автором были выбраны металлические конструкционные и тарные материалы.

Наиболее приемлемыми для использования являются транспортно-эксплуатационные емкости, разработанные и созданные во ФГУП “ИРЕА”. Они выполнены из нержавеющей стали 4Х18Н10Т, снабжены герметичными сильфонными вентилями, а также вторичной тарой, обеспечивающей сохранность при транспортировке. Внутренняя поверхность емкостей подвергнута электрополировке, что существенно улучшает качество поверхности и ее устойчивость к химическому воздействию.

Разработанные емкости были использованы на установках осаждения как питатели барботажного типа. Это дает дополнительное преимущество в отсутствии необходимости переливки жидкости из транспортной емкости в технологический питатель реактора, что практически всегда связано с высокой вероятностью загрязнения продукта примесями из атмосферы, для предотвращения которой требуется применение специальных мер, например, создания “чистых” боксов или специальных помещений.

Недостатком металлической тары является коррозионная нестойкость при использовании ее во влажном воздухе в присутствии паров га-

логенов и галогенидов, в частности, хлористого водорода. Наружные поверхности емкостей корродируют, что может привести к порче соединительных элементов и попаданию металлических примесей в газовые магистрали.

Для предотвращения этого во вторичную тару емкостей в качестве осушителей при хранении и транспортировке помещают вкладыши с прокаленным силикагелем.

Применение данных емкостей в качестве транспортных для перевозки и хранения высокочистого ЧХК показало, что качество продукта не ухудшается даже при длительном его контакте с материалом контейнера. Оно соответствовало требованиям к продукту квалификации “ос ч”. После 2–3-месячного хранения очищенного ЧХК в нержавеющей емкостях были получены высококачественные призматические модули, собранные методом ГОК, отвечающие требованиям, предъявляемым к изделиям данного назначения.

Известно, что чистота поверхности, на которую наносится слой покрытия, является одним из факторов, определяющих качество этого покрытия – морфологию поверхности, дефектность, а также на такой важный параметр, как адгезия покрытия. В конечном счете, все это влияет на качество соединения методом ГОК.

Наиболее часто употребляемые для очистки поверхностей вещества – предельные, непредельные и циклические углеводороды, их хлорпроизводные типа три- и перхлорэтилена, низшие спирты (этанол, изопропанол) и кетоны (ацетон, метилилэтилкетон). Углеводороды не являются достаточно универсальными растворителями, в частности, для полярных соединений. Применение хлорированных углеводородов в последнее время ограничивается из-за опасности разрушения озонового слоя Земли. Низшие кетоны внесены в список прекурсоров, используемых при изготовлении наркотических средств. Поэтому наиболее пригодными для практического использования представляются низшие спирты. Они достаточно универсальны по отношению к удалению как полярных, так и неполярных загрязнений, не приводят к экологическим загрязнениям, обладают низкой токсичностью.

Были испытаны следующие спирты:

- этанол технический высшей очистки,
- этанол абсолютированный, очищенный ректификацией,
- этанол абсолютированный технический,
- изопропанол “чда”,
- изопропанол “ос ч” производства ООО “Компонент” и ООО “ЭКОС-1”.

Испытанию подвергались образцы, на которые предварительно в качестве модельных органических загрязнений были нанесены минеральные масла.

Очистку проводили следующими способами:

- погружением в жидкость с последующей сушкой на воздухе,
- погружением в кипящую жидкость с аналогичной сушкой,
- обработкой парожидкостной смесью с аналогичной сушкой,
- протиркой обезжиренной салфеткой, смоченной в спиртах.

Проверку поверхности на чистоту проводили визуально, а также с использованием спектрометра фирмы “Перкин–Эльмер” по спектру поглощения остаточного слоя масла на поверхности.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

Наилучшие результаты по очистке поверхности всеми вышеуказанными способами были получены с использованием этанола технического высшей очистки, этанола абсолютированного, очищенного ректификацией, и изопропанола “ос ч”. При этом оба использованных образца этанола показали одинаковые результаты при очистке.

При использовании этанола абсолютированного технического и изопропанола “чда” очистка методом погружения в жидкость как при кипении, так и без него не приводила к полному удалению масла с поверхности образца даже при многократном повторении очистки. Это свидетельствует о наличии примесей в спиртах.

Применение очищенных растворителей позволило получить хорошие результаты при трех последовательных процессах очистки в кипящих

жидкостях и в парожидкостной смеси. При этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании парожидкостной очистки. Этот метод, помимо его эффективности, позволяет проводить регенерацию растворителя с выделением загрязненной фазы.

Погружение в спирты с последующей сушкой на воздухе также не давало возможности получить достаточно чистые поверхности.

Протирка поверхностей тканью, смоченной в очищенных спиртах, позволяет получить достаточно хорошую очистку от жировых примесей, несмотря на остающиеся на очищаемой поверхности частицы ткани, ворсинки, которые достаточно легко удаляются сжатым воздухом, очищенным на аэрозольном фильтре Петрянова.

Поскольку для очистки использовали изопропанол “ос ч”, являющийся товарным продуктом, выпускаемым различными производителями и не требующим дополнительной очистки, предлагается логичным заменить этим продуктом абсолютированный этанол.

Рассмотренные методы тонкой очистки, хранения и транспортировки четыреххлористого кремния и очистки поверхностей оптического кварца внедрены на ОАО “Красногорский завод им. С.А. Зверева” и дали хорошие результаты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 3-6783-93. Детали оптические. Требования к типовым технологическим процессам соединения методом глубокого оптического контакта.
2. *Девятых Г.Г.* Выставка-коллекция высокочистых веществ. М.: Наука, 2004. 354 с.
3. Отчет по НИР “Синтез многофункциональной ХТС производства КЭОС особой чистоты” 7.1-1-86/90 МХТИ им. Менделеева. 75 с.