

ФТОРИД АММОНИЯ КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЬ ЖИДКОСТНОГО КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ YBCO

А. В. Варлашкин, Н. П. Шабанова

Среди классических применений сверхпроводимости важное место занимают различные микроэлектронные устройства. Такие приборы, как правило, представляют собой тонкую пленку сверхпроводника на подложке, структурированную в форме, определяемой дизайном устройства. Структурирование может осуществляться разными методами: простейшим, и наиболее распространенным, является метод жидкостного кислотного травления по маске фоторезиста. В настоящей работе мы исследовали процесс травления образцов тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ травителем на основе раствора 0.2% азотной кислоты в воде, модифицированным добавкой фторида аммония. Добавка фторида аммония замедляла процесс травления до величины, удобной при ручной обработке. При увеличении концентрации добавки скорость травления падала вплоть до полной остановки процесса. При концентрации 0.3% NH_4F достигалась скорость травления 6 ± 2 нм/с, что можно считать оптимальным для ручной обработки пленок толщиной до 100 нм.

Ключевые слова: тонкие пленки, жидкостное травление, скорость травления, ВТСП, YBaCuO.

Купратные сверхпроводники, в частности, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), являются первыми высокотемпературными сверхпроводниками, открытыми в 1987 г. [1]. Это семейство высокотемпературных сверхпроводников относительно хорошо изучено. Так же, как и другие высокотемпературные сверхпроводники, они имеют довольно сложную техно-

логию применения. За прошедшее время технологические сложности в основном были преодолены, и эти материалы нашли применение не только в микроэлектронных сверхпроводниковых устройствах, но и в промышленном изготовлении высокотемпературных сверхпроводящих лент и кабелей [2].

В микроэлектронных устройствах ВТСП как правило применяется в виде тонких пленок, наносимых на подготовленную подложку. Тонкая пленка обычно осаждается методом импульсного лазерного распыления массивной мишени. Далее следует процесс структурирования пленки для получения необходимой конфигурации на подложке. Так как осаждение тонких пленок купратных ВТСП происходит при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3], то метод lift-off не применим, и структурирование проводят путем травления. Наилучшее разрешение процесса дают методы “сухого” травления – ионно-лучевого или плазмохимического. Эти методы требуют применения специальных установок, сложного и дорогостоящего оборудования. Плазмохимическое травление, кроме того, загрязняет пленку за счет проникновения травящих газов с боковых поверхностей в глубь пленки, в результате чего пленка деградирует [4]. Поэтому в лабораторной практике также применяется обычное травление в растворе кислоты. Так как YBCO легко растворяется в кислотах, то для травления обычно применяются разбавленные растворы, например, азотной кислоты в концентрации не более 1% [5].

Однако YBCO растворяется даже в разбавленных кислотах очень быстро, так что травление пленки толщиной 100 нм занимает 1–2 с. Это не слишком удобно, так как делает затруднительным оптимальное проведение травления и своевременную остановку процесса при ручной обработке образцов. В настоящей работе мы изучили возможности замедления процесса травления YBCO за счет модификации состава травителя. Цель работы – получить время травления пленки YBCO около 20 с или более для удобной остановки травления при работе вручную.

В качестве ингибитора процесса травления в данной работе был впервые опробован фторид аммония (NH_4F). Изначально С. А. Жгуном [6] было предложено использовать добавку плавиковой кислоты. Также было известно, что обработка плавиковой кислотой может использоваться для пассивирования поверхности YBCO. Действие плавиковой кислоты основано на образовании на поверхности YBCO прочного малорастворимого слоя фторидов, прежде всего фторида бария.

Мы пробовали использовать в качестве добавки плавиковую кислоту, при этом на поверхности подложки после травления от ВТСП оставались какие-то следы в виде белесых пятен. Состав этих следов нами специально не исследовался. Как альтернативу,

в качестве источника фтора мы также попробовали использовать фторид аммония. Фторид аммония также не содержит ионов металлов и поэтому нет риска загрязнить ими остающуюся пленку YBCO. При использовании фторида аммония при травлении подложка оставалась чистой.

В нашей работе использовались эпитаксиальные пленки YBCO, осажденные импульсным лазерным распылением на монокристаллических (100) подложках MgO [3]. Кристаллическая ось *c* пленок была направлена по нормали к подложке. Вдоль неё и происходило травление. При травлении маски не применялись, пленка стравливалась полностью. Планарные размеры образцов составляли 5×5 и 10×10 мм².

В процессе исследования мы приготовили ряд растворов с различным содержанием фторида аммония. Основой для травителя служил 0.2% раствор HNO₃, в который добавляли расчетное количество раствора фторида аммония в воде. Все растворы готовили с использованием только дистиллированной воды. Далее в этих растворах мы вручную в бюксах стравливали образцы пленок YBCO известной толщины и измеряли время травления пленок. Момент окончания травления определялся визуально по исчезновению темного цвета пленки YBCO. Концентрация фторида аммония и результаты измерений представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

*Скорость травления ВТСП и время травления
при разных концентрациях фторида аммония NH₄F*

№ п/п	Концентрация NH ₄ F, %	Толщина ВТСП, нм	Время травления, с	Скорость травления, нм/с	Время травления в пересчете на 100 нм YBCO, с
1	0	25–50	1–2	30	3.3
2	0.2	50	5	10	10
3	0.3	25–45	3.5–8	6 ± 2	16
4	0.4	50	10	5	20
5	0.5	30	10	3	33
6	1	50	>20	<1	100

Из табл. 1 видно, что при снижении концентрации фторида аммония 0.2% и ниже скорость травления резко возрастает, так что влияние добавки становится незаметным. Напротив, при возрастании концентрации до 1% (промилле по весу) травление практически прекращается и скорость травления становится определить затруднительно. В

области концентраций 0.3–0.4% время травления в пересчете на толщину пленки 100 нм находится в диапазоне 16–20 с, что представляется достаточным для удобного проведения травления при ручной обработке образцов в бюксах. Травитель с концентрацией фторида аммония 0.3% мы исследовали подробнее и провели 8 опытов. Это позволило нам статистически оценить среднее квадратичное отклонение скорости травления, оно указано в табл. 1.

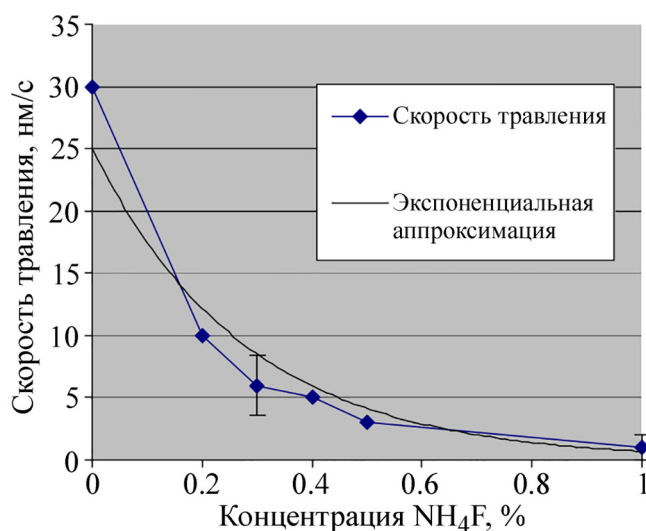


Рис. 1: Скорость травления (нм/с) в зависимости от состава травящего раствора.

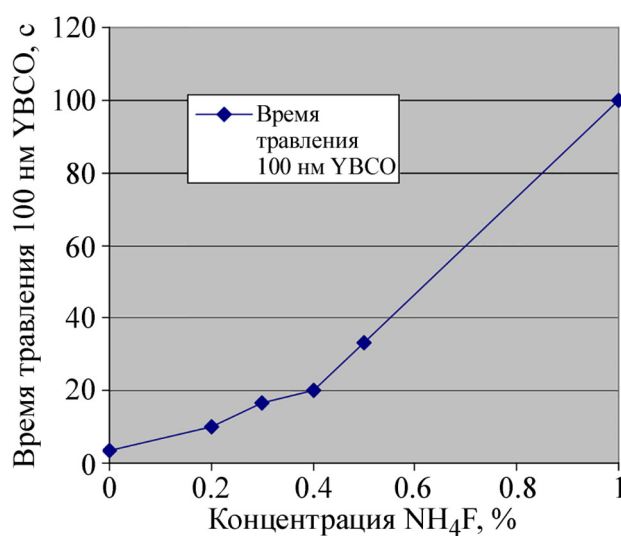


Рис. 2: Расчетное время травления (с) пленки YBCO толщиной 100 нм в зависимости от состава травящего раствора.

На рис. 1, 2 представлены эти данные на графиках. Видно, что с ростом концентрации спад скорости травления носит характер, близкий к экспоненциальному (рис. 1). Для наглядности на рис. 1 также нанесена экспоненциальная аппроксимация наших данных. Расчетное время травления, соответственно, возрастает обратно пропорционально скорости (рис. 2).

Таким образом, в нашей работе впервые был опробован фторид аммония NH_4F как замедлитель скорости травления ВТСП YBCO . Нами определена эффективность добавки фторида аммония к 0.2% раствору HNO_3 и получаемая в результате скорость травления при различных концентрациях в диапазоне от 0 до 1% NH_4F . Добавка плавиковой кислоты HF в сравнимых концентрациях была найдена непригодной для наших целей. Также было определено, что оптимальный состав раствора для травления должен содержать 0.2% HNO_3 и 0.3% фторида аммония. При таком составе получена скорость травления 6 ± 2 нм/с, которую мы считаем оптимальной для ручной обработки тонких (25–100 нм) пленок ВТСП YBCO .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(9), 908 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908.
- [2] A. Molodyk, S. Samoilenkov, A. Markelov, et al., *Sci. Rep.* **11**(1), 2084 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-81559-z.
- [3] E. V. Pechen, A. V. Varlashkin, S. I. Krasnosvobodtsev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**(17), 2292 (1995). DOI: 10.1063/1.113264.
- [4] M. J. Burns, A. W. Kleinsasser, K. A. Delin, et al., *Preprint ASC'96*, Pittsburgh, Pennsylvania, August 25–30 (1996).
- [5] М. М. Бонч-Осмоловский, А. В. Варлашкин, Е. А. Виноградов и др., *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **2**(9), 49 (1989).
- [6] С. А. Жгун, Неопубликованная переписка с авторами.

Поступила в редакцию 3 октября 2022 г.

После доработки 22 декабря 2022 г.

Принята к публикации 23 декабря 2022 г.