

С.І. Ющук¹, С.О. Юр'єв¹, В.Й. Ніколайчук², Б.Р. Ціж^{3,4}, П.С. Костюк

¹Національний університет “Львівська політехніка”

²Національний університет водного господарства і природокористування

³Львівська національна академія ветеринарної медицини ім. С.З. Гжицького

⁴Університет Казимира Великого в Бидгощі (Польща)

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ ФЕРОГРАНАТОВИХ ПЛІВОК

© Ющук С.І., Юр'єв С.О., Ніколайчук В.Й., Ціж Б.Р., Костюк П.С., 2006

S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, V.Jo. Nikolaichuk, B.R. Tsizh, P.S. Kostyuk

CHEMICAL CORROSION OF FERROGARNET FILMS

© Yushchuk S.I., Yuryev S.O., Nikolaichuk V. Jo, Tsizh B.R., Kostyuk P.S.,

Досліджено процеси хімічного травлення ферогранатових епітаксійних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ і $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ в ортофосфорній кислоті в температурному інтервалі 60–175 °С. Розроблено методи формування захисних покриттів і масок під час травлення з силіконового клею ПМС–200 і фоторезисту ФП–383. Показано, що на поверхні феритової епітаксійної структури за допомогою хімічного травлення можна формувати ферогранатові елементи круглої форми діаметром 0,5–3 мм з вузькими лініями феромагнітного резонансу.

Processes of chemical corrosion of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ ferrogarnet films on orthophosphor acid at 60...175 °C temperature interval have been investigated. The methods of formation of protective layers and masks at corrosion from silicones ПМС–200 glue and ФП–383 photoresist have been worked out. The possibility to form 0,5...3 mm diameter ferrogarnet elements of circle shape with narrow lines of ferromagnetic resonance by chemical corrosion have been demonstrated.

Вступ

Епітаксійні ферогранатові плівки є перспективним матеріалом, альтернативним до монокристалів ферогранатів, для використання в надвисокочастотній (НВЧ) електроніці. Плівки вирощують методом рідкофазної епітаксії з розчинів–розплавів феритоутворюючих оксидів на підкладках з монокристалів галій–гадолінієвого гранату (ГГГ). Не вдаючись в особливості технології ферогранатових епітаксійних структур (ФЕС), відзначимо, що після отримання ФЕС виникає необхідність їх подальшої хімічної і механічної обробки для усунення залишків флюсу, виготовлення зразків для магнітних вимірювань і дослідження феромагнітного резонансу (ФМР) [1], вивчення стану поверхні і виявлення структурних дефектів [2, 3], виготовлення надвисокочастотних резонаторів і елементів мікрохвильових схем [4].

Під час виготовлення резонатора для дослідження спектрів спінових хвиль або вимірювання параметрів ФМР (ширини лінії, намагніченості насичення) за допомогою ультразвукового або механічного різання [5] виникає дефектність по його периметру, яка спричиняє появу багатьох мод в НВЧ-спектрі з ненульовими хвильовими векторами у вузькому діапазоні частот. Ці моди поглинають енергію НВЧ-поля. У той же час під час використання хімічного травлення відсутність дефектів на краях резонатора дає змогу спостерігати на ньому однорідний феромагнітний резонанс [1]. У цій роботі ми досліджували процеси хімічного травлення епітаксійних плівок залізо–ітрієвого $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІГ) і ЗІГ-заміщеного $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ гранатів, нанесення локальних захисних покриттів на поверхню ФЕС і формування на ній ферогранатових елементів діаметром 0,5–3 мм.

Вирощування ферогранатових плівок і вимірювання їх параметрів

Плівки вирощували за допомогою ізотермічного занурення монокристалічних підкладок з ГГГ орієнтації (111) в перенасичений розчин–розплав феритової шихти з використанням флюса $PbOB_2O_3$. Підкладки вирізували з монокристала ГГГ, вирощеного методом Чохральського, з подальшим їх шліфуванням і поліруванням до 14 класу чистоти. Товщина підкладок становила 0,5 мм. Для епітаксійного вирощування використовували автоматизовану установку, в якій технологічними операціями керував комп'ютер. Точність підтримування температури в зонах печі становила $\pm 0,1$ °C. Товщина вирощених плівок не перевищувала 5 мкм. Дослідження структури і складу епітаксійних плівок виконували за допомогою електронного мікроскопа з рентгенівським мікроаналізатором “Сомебах”.

Вимірювання ширини лінії ФМР виконували методом закороченого хвилевода на частоті 9,2 ГГц на зразках-резонаторах круглої форми діаметром 1 мм. Для вимірювання товщини ферогранатових плівок використовували оптичний інтерференційний метод. Інтерференційна картина утворюється під час вимірювання спектрів пропускання у разі падіння світлового променя на зразок у напрямі, близькому до нормалі. У роботі спектри пропускання ФЕС отримували за допомогою спектрофотометрів Spesord M-40 і Spesord 75IR. Причому для плівок товщиною ≤ 4 мкм вимірювання виконували у видимій і близькій інфрачервоній (ІЧ) областях на спектрофотометрі Spesord M-40, а для плівок товщиною > 4 мкм – в середній ІЧ області на спектрофотометрі Spesord 75IR. Похибка вимірювань товщини не перевищувала 2 %.

Експеримент та його результати

Травлення ферогранатових плівок проводили в 85 % розчині ортофосфорної кислоти в інтервалі температур 60–175 °C. Під час травлення при температурах ≥ 125 °C вимірювання товщини ферогранатового шару виконували через кожні 3–5 хв., а при нижчих температурах травника – через кожні 15–20 хв.

На рис. 1 і 2 відповідно для ЗІГ і ЗІГ-заміщених плівок показані залежності їх товщини від часу травлення при різних температурах. У температурному інтервалі 125–165 °C швидкості травлення для ЗІГ-плівок становили 0,052–0,296 мкм/хв., для ЗІГ-заміщених – 0,063–0,470 мкм/хв. За температур, нижчих від 125 °C швидкості травлення малі і виконувати при цих температурах травлення є недоцільним.

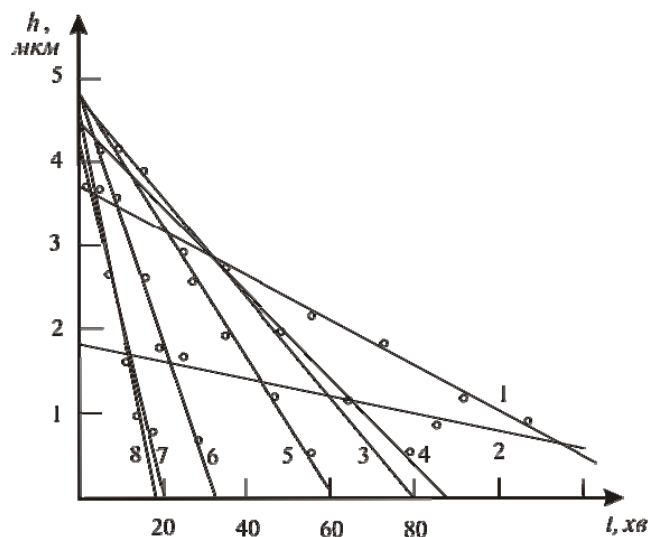


Рис. 1. Залежність товщини плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ від тривалості травлення при різних температурах:
1 – 80 °C; 2 – 100 °C; 3 – 115 °C; 4 – 125 °C; 5 – 135 °C; 6 – 145 °C; 7 – 155 °C; 8 – 165 °C

Потім досліджували різні захисні покриття, які могли б слугувати маскою під час травлення ферогранатових плівок у гарячій ортофосфорній кислоті. До захисного покриття висували такі

вимоги: а) наявність малої швидкості травлення порівняно з ферогранатовою плівкою; б) хороша адгезія до поверхні плівки; в) достатня в'язкість, яка дає змогу формувати маскуюче покриття; г) мала пористість захисного шару; д) простота і доступність видалення з поверхні ФЕС.

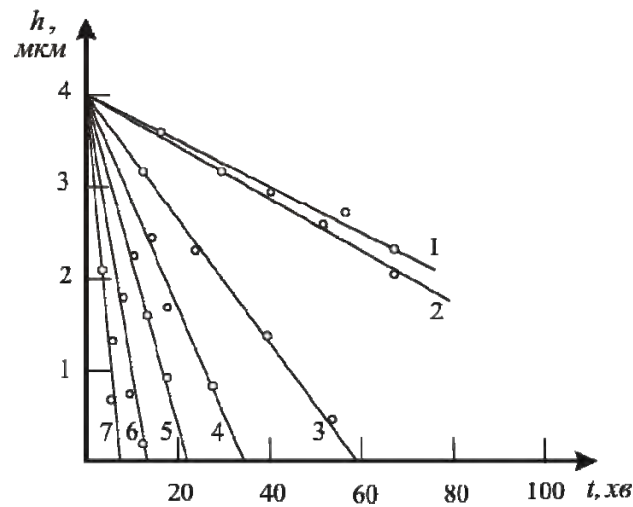


Рис. 2. Залежність товщини плівок $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ від тривалості травлення при різних температурах: 1 – 105°C; 2 – 115°C; 3 – 125°C; 4 – 135°C; 5 – 145°C; 6 – 155°C; 7 – 165°C

Під час виготовлення плівкових феритових елементів для надвисокочастотної електроніки використовується стандартний метод [7], що полягає в нанесенні на феритову плівку діелектричного шару SiO_2 товщиною 0,5 мкм і формуванні в ньому за допомогою фотолітографії рисунка певної конфігурації, утворенні вікон в діелектричному шарі і витравлюванні незахищених ділянок фериту гарячою ортофосфорною кислотою. Цей метод є доволі трудомістким і вимагає дорогого обладнання. Крім того стає можливим проникнення атомів кремнію в поверхневі шари феритової плівки, що призводить до зростання втрат під час поширення поверхневих магнітостатичних хвиль і збільшення ширини лінії ФМР.

Досліджували можливість виключення операції нанесення діелектричного шару SiO_2 на поверхню ФЕС і використання як масок під час травлення ферогранатових плівок силіконового клею ПМС-200 [1] і фоторезисту ФП-383.

1. Використання як захисне покриття силіконового клею

Щоб забезпечити високу адгезію і усунути забруднення, перед нанесенням клею поверхню ФЕС промивали в 50 % розчині оцтової кислоти, 20 % розчині азотної кислоти, дистильованій воді, ацетоні і сушили у струмені стиснутого повітря. Силіконовий клей наносили за допомогою медичного шприца з внутрішнім діаметром голки 0,5 мм. Сушили нанесений клей при $t=20^\circ C$ (60 хв.). Потім ФЕС поміщали в сушильну шафу, температуру в якій збільшували до $180^\circ C$, витримуючи при ній 30 хв. Виготовлена так клейова маска має хороші адгезійні та механічні властивості і володіє кислотостійкістю. Після термостатування ФЕС занурювали в попередньо нагріту до $145^\circ C$ ортофосфорну кислоту. Не покрита захисним шаром плівка $Y_3Fe_5O_{12}$ товщиною 3,5–4,5 мкм повністю стравлювалась за 25–35 хв., а плівка $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ – за 20–30 хв.

2. Фоторезист як захисне покриття

Товщину шару фоторезисту вибирали за можливістю найменшою для підвищення роздільної здатності шару, але достатньою для забезпечення малої дефектності і потрібної стійкості до травника. На очищену поверхню ФЕС фоторезист наносили центрифугуванням при частоті обертання 2500 об/хв протягом 0,5 хв. Отримана товщина шару фоторезисту становила 0,8–0,85 мкм. Нанесений шар сушили при $t=20^\circ C$ (10 хв.) і в сушильній шафі при $t=100^\circ C$ (25 хв.). Експонування і проявлення виконували за загальноприйнятою технологією.

Сушіння проявленого шару виконували при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 хв.), потім ФЕС поміщали в сушильну шафу при $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 20–30 хв. з подальшим підвищенням температури до $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і термостатували 3–5 хв. При таких температурних режимах повністю видаляється проявник, підвищується хімічна стійкість і адгезія шару фоторезисту до ферогранатової плівки, а також відбувається руйнування діазогруп і зшивання полімерного складника фоторезисту. Стравлювання незахищених фоторезистом ділянок ферогранатової плівки проводили в ортофосфорній кислоті при $t=155\text{ }^{\circ}\text{C}$. При підвищенні температури понад $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, або при її пониженні нижче $145\text{ }^{\circ}\text{C}$, тобто під час зростання тривалості травлення, відбувається розтравлювання рельєфу, збільшення рельєфу вікон і відшаровування фоторезисту. Отже, температура травлення є важливим технологічним параметром під час виготовлення ферогранатових елементів і багато в чому визначає їх фізичні властивості. Після закінчення травлення ФЕС промивали в деіонізованій воді. Потім за допомогою дротяної алмазної пили підкладку ФЕС розрізали на шматки, на яких знаходились ферогранатові елементи.

Результатом проведених досліджень стала можливість виготовляти елементи круглої форми діаметром 0,5–3 мм з феритовим покриттям товщиною до 5 мкм. Клиноподібність рельєфу периметра ферогранатового елемента є незначною. Для порівняння різних методів виготовлення ферогранатових елементів, які характеризуються різними режимами травлення, в таблиці наведені результати вимірювань ширини лінії ФМР для цих зразків.

**Ширини лінії ФМР ферогранатових елементів з плівкою $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
круглої форми діаметром 1мм**

Спосіб виготовлення	Технологічні параметри		Ширина лінії ФМР, Е		
	Температура травлення, $^{\circ}\text{C}$	Швидкість травлення, мкм/хв.	Товщина ферогранатової плівки, мкм		
			2,5	3,5	5,0
Різання ультразвуком [5]	–	–	1,67	1,23	1,05
Хім. травлення з клейовою маскою	125	0,052	0,63	0,60	0,62
	145	0,124	0,55	0,50	0,45
	155	0,219	0,55	0,55	0,50
	175	0,375	0,75	0,71	0,69
Хім. травлення з маскою з SiO_2	140	0,120	0,50	0,48	0,51
	160	0,260	0,63	0,55	0,80
Хім. травлення з маскою з фоторезисту ФП–383	125	0,052	0,45	0,50	0,61
	145	0,124	0,40	0,45	0,45
	155	0,219	0,37	0,40	0,34
	175	0,375	0,43	0,50	0,50

На рис. 3 показані спектри ФМР зразків–ферогранатових елементів, виготовлених різними методами. Видно, що спектр зразка, отриманого хімічним травленням з маскою з фоторезисту ФП–383, володіє найвужчою лінією ФМР.

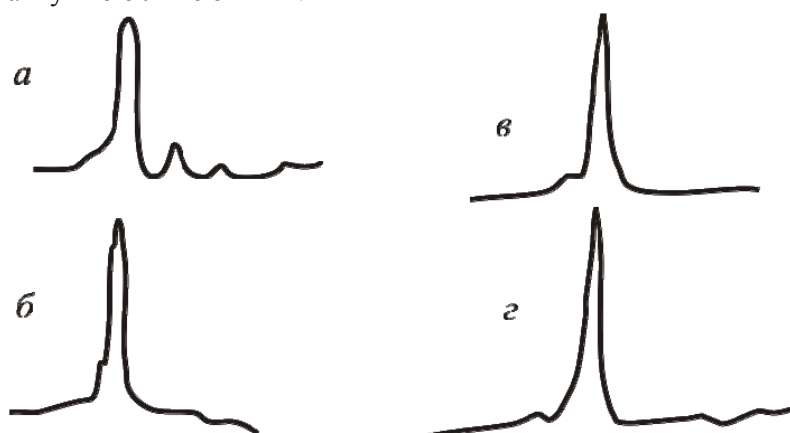


Рис. 3. Спектри ФМР ферогранатових елементів, отриманих різними методами: а – ультразвукове різання; б – хімічне травлення через клейову маску; в – хімічне травлення через маску з SiO_2 ; г – хімічне травлення через маску з фоторезисту

Висновки

1. У температурному інтервалі 125–165 °С швидкості травлення в ортофосфорній кислоті для плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ становлять 0,052–0,296 мкм/хв, а для плівок $(Y, Sm, Lu, Ca)_3(Fe, Ge)_5O_{12}$ – 0,063–0,470 мкм/хв.

2. Оптимальними температурами травлення ферогранатових епітаксійних плівок товщиною до 5 мкм є 145–155 °С, оскільки виготовлені за цих умов резонатори володіють найменшими ширинами лінії ФМР.

3. Застосування як захисних покриттів–масок під час хімічного травлення силіконового клею ПМС–200 і фоторезисту ФП–383 є простішою і дешевшою альтернативою до діелектрика SiO_2 без пониження якості ферогранатових елементів.

1. Ющук С.И., Костюк П.С. Особенности исследования ферромагнитного резонанса в ферритовых эпитаксиальных структурах // Приб. и техника exper. – №6. – с.91–93. (1966). 2. Костюк П.С., Кузьмик А.С., Матковский А.О., Ворошило Г.И., Шевчук П.И., Сыворотка И.М. Дефекты в эпитаксиальных пленках ЖИГ // Физическая электроника. – Львов. В.35. – С.100–105 (1987). 3. Ющук С.И., Костюк П.С., Лобойко В.И. Влияние подложек на ширину линии ферромагнитного резонанса эпитаксиальных пленок железо–иттриевого граната // Неорганические материалы, 38(2). – С.233–235 (2002). 4. Ющук С.И., Юрьев С.А., Костюк П.С., Бондар В.И. Применение феррогранатовых эпитаксиальных структур в сверхвысокочастотной электронике // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 3(57). – С.22–25 (2005). 5. Ющук С.И., Костюк П.С., Юрьев С.А., Лотоцкий О.Д. Получение пленочных резонаторов на основе эпитаксиальных структур железо–иттриевого граната // Физическая электроника. – Львов. В.34. – С.97–102 (1987). 6. Ющук С.И. Монокристаллические феррогранатовые пленки для микроволновой электроники // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, №1. – С.35–38 (1998). 7. Вапнэ Г.М. СВЧ-устройства на магнитостатических волнах // Обзоры по электронной технике, сер.1, Электроника СВЧ, 8(1060), 1–79 (1984).