

Вестник Омского университета, 1997, Вып. 2. С. 26-28.
© Омский государственный университет, 1997

УДК 530.145:531

Травление высокотемпературных сверхпроводящих пленок $YBaCuO$

А.Б. Муравьев, А.А. Скутин, К.К. Югай, К.Н. Югай, С.А. Сычев, Г.М. Серопян

*Омский государственный университет, кафедра общей физики
644077, Омск, пр. Мира, 55-А*

*Институт сенсорной микроэлектроники СО РАН, лаборатория ВТСП
644077, Омск, пр. Мира, 55-А*

Получена 3 февраля 1997 г.

Results of investigations of the dry etching of high- T_c $YBaCuO$ films are produced. A theoretical model of the etching is discussed.

При изготовлении криоэлектронных микроструктур из пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) практически редко применяются методы сухого травления, так как они связаны с применением высокоточной и дорогостоящей аппаратуры. Ионно-лучевое травление (ИЛТ) и ионно-плазменное травление (ИПТ) в атмосфере инертного газа могут использоваться для травления пленок ВТСП (до 0,2 мкм) при применении обычной однослойной маски из фоторезиста. Для травления более толстых пленок (от 0,2 до 1 мкм) используются специальные многослойные маски [1, 2].

Недостатком методов ИПТ и ИЛТ является штучная, малопродуктивная обработка тонких пленок ВТСП, а также радиационное повреждение поверхности, что приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств и даже полной потере сверхпроводимости.

Для отработки процесса радикального газового травления использовались тонкие пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на подложке из $SrTiO_3$, имеющие $T_c=90-92$ К и $DT_c=1-3$ К, полученные методом лазерной абляции [3].

Метод радикального газового травления основан на гетерогенных химических реакциях с использованием стабильных кластеров типа $(HCl \cdot n(H_2O))_m$. Общее давление смеси не может быть выше давления паров воды при данной температуре [4].

Для упрощения операции травления использовались кластеры $(HCl \cdot 6H_2O)_m$ с заданным соотношением HCl и H_2O , полученные путем напуска в вакуумированную камеру паров азеотропного раствора соляной кислоты. Как показано в [5], соотношение HCl к H_2O слабо меняется в зависимости от давления. Содержание HCl при напуске паров азеотропа в вакуум может достигать 23-25%. Таким образом, соотношение $HCl : H_2O$ достигает значения 1:3 в массовом выражении (в молекулярном это соответствует формуле $HCl \cdot 6H_2O$).

Методика проведения эксперимента по травлению тонких пленок заключалась в следующем. Камера, с помещенной в нее ВТСП пленкой толщиной около 100 нм, откачивается до давления около 10^{-1} мм рт.ст. После этого в камеру напускались пары $(\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})_m$, давление которых фиксировалось ртутным U-образным манометром (чувствительность около 0,1 мм рт.ст.) и измерялось время травления. Температура установки фиксировалась тремя ртутными термометрами в разных ее частях и могла регулироваться от 7 до 35 °С.

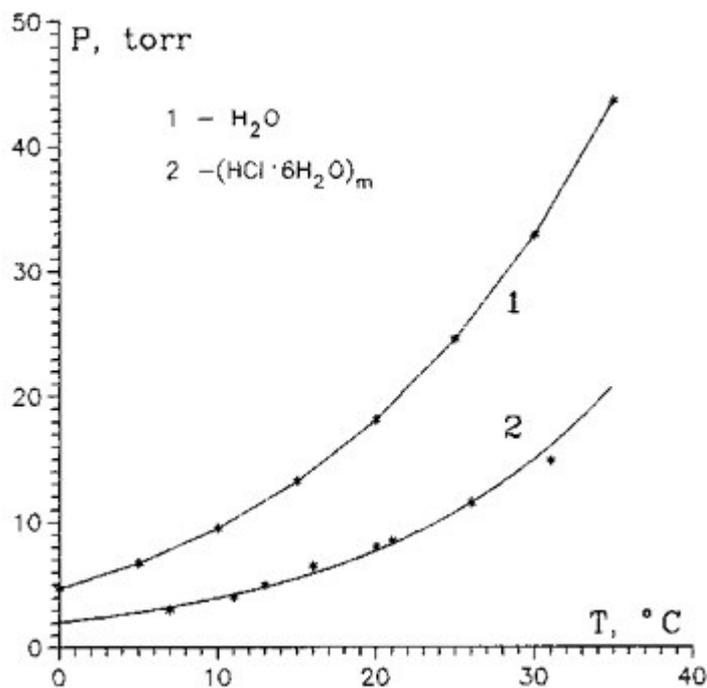


Рис. 1: Зависимость максимального давления кластеров от температуры

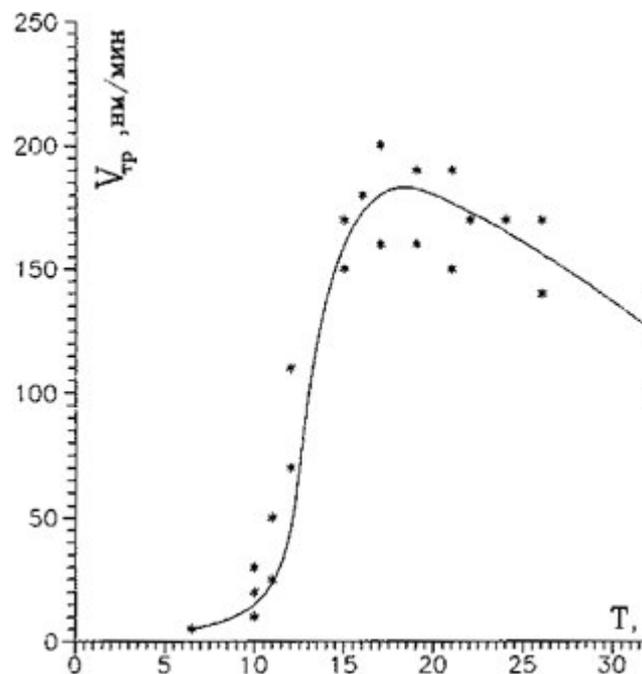


Рис. 2: Зависимость $V_{\text{тр}}$ YBaCuO температуры

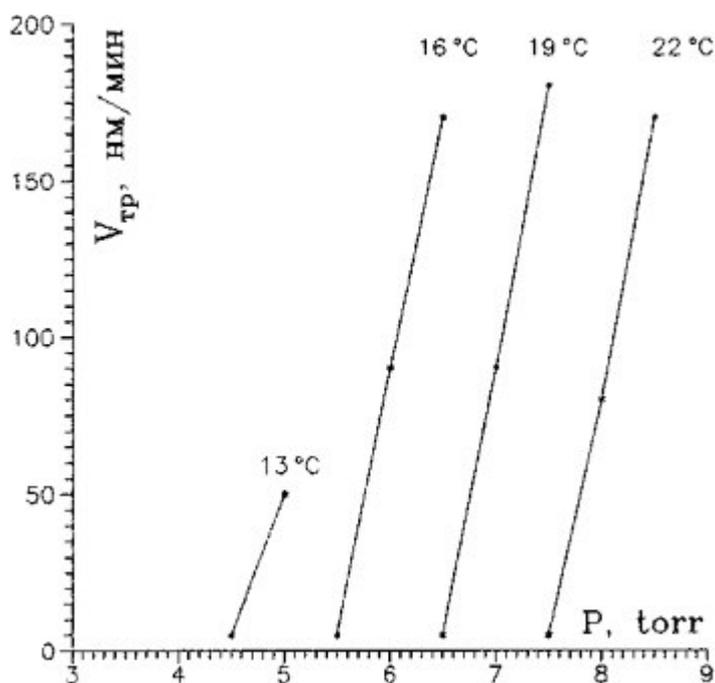


Рис. 3: Зависимость $V_{\text{тр}}$ YBaCuO от давления кластеров $(\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})_m$

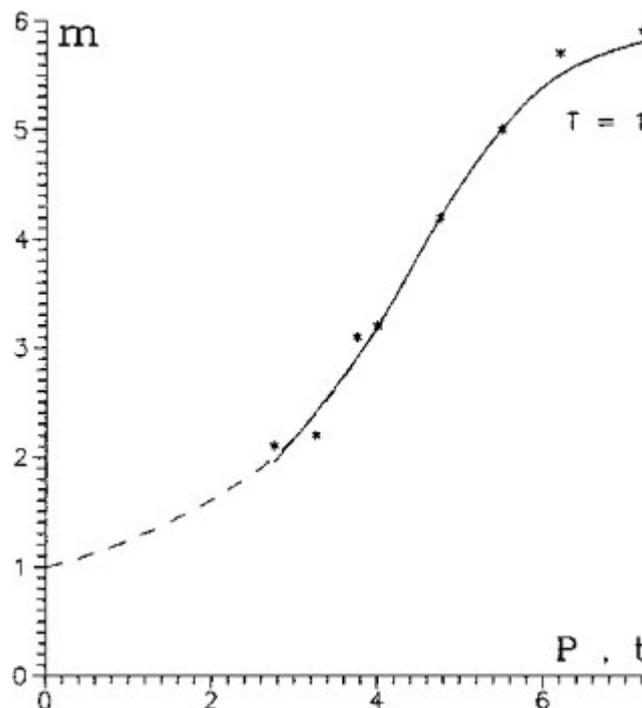
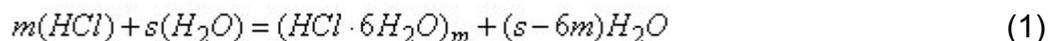


Рис. 4: Зависимость среднего размера кластера от давления

В результате проведенных экспериментов были получены данные, представленные на рис. 1-4. На рис. 1 приведена зависимость максимального давления кластеров $(HCl \cdot 6H_2O)_m$ от температуры. Здесь же приведена зависимость давления насыщенного пара воды от температуры [6]. На рис. 2 - скорость травления $YBaCuO$ пленок на подложках $SrTiO_3$ в зависимости от температуры; на рис. 3 - скорость травления от давления кластеров $(HCl \cdot 6H_2O)_m$; на рис. 4 - зависимость среднего размера кластера m от давления в системе.

Как видно из рис.2, зависимость скорости травления от температуры обладает максимумом. Ниже предложена теория, объясняющая этот максимум на основе кластерной модели травления. Образование кластеров $(HCl \cdot 6H_2O)_m$ происходит по реакции



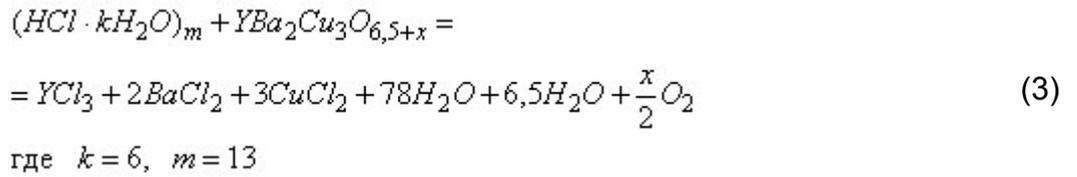
Из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия молекулы HCl с молекулами H_2O (дипольные моменты соответственно 1,108D и 1,85D) связь между атомами H и Cl ослабляется на величину этого взаимодействия. При адсорбции кластера на поверхности ВТСП пленки связь $H-Cl$ еще более ослабляется из-за взаимодействия с атомами поверхности образца. Если на поверхности образца адсорбируется свободная молекула HCl (энергия диссоциации 4,43 эВ), то вследствие того, что потенциальный барьер между атомами Cl , входящими в состав молекулы HCl , и атомами поверхности образца высок, хемосорбционное взаимодействие атома Cl с атомами образца является маловероятным. Высота и ширина потенциального барьера существенно уменьшаются, если молекула HCl находится в составе кластера. Энергия связи $H-Cl$ в адсорбированном кластере становится равной

$$E_d = E_{0d} - E_{63} - E_s \quad (2)$$

где E_{0d} - энергия диссоциации свободной молекулы HCl ; E_{63} - энергия взаимодействия молекулы HCl со всеми молекулами H_2O в кластере; E_s - энергия взаимодействия HCl с атомами поверхности. Причем, чем больше размер кластера m , тем меньше величина E_d и тем больше эффективность хемосорбционного взаимодействия атома Cl , входящего в состав кластера, с атомами поверхности пленки, т.е. больше скорость травления.

Максимум на рис.3 можно объяснить исходя из следующего. Процесс травления протекает на поверхности тонкой пленки ВТСП только в том случае, если на поверхности адсорбируются кластеры $(HCl \cdot nH_2O)_m$ определенного размера по индексу m . Это хорошо видно при сопоставлении рис.3 и 4. Размер кластера m существенным образом определяется такими параметрами системы, как температура и давление газа кластеров. На начальном участке кривой рис. 3 незначительный рост температуры приводит к довольно значительному росту скорости травления, что объясняется быстрым увеличением давления насыщенных паров, которое, в свою очередь, увеличивает размер кластеров m и их общую долю от общего числа частиц. Вторая половина графика определяется конкурирующим действием, с одной стороны, давления, которое увеличивает размер кластера, а с другой - температуры, которая существенно снижает этот же параметр.

Травление тонкой $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ пленки происходит по реакции



Концентрация химически активных частиц (ХАЧ), участвующих в травлении, определяется стационарным состоянием, возникающим вследствие конкуренции процессов десорбции, адсорбции и хемосорбции. Изменение концентрации ХАЧ в стационарных условиях в элементе объема камеры можно выразить уравнением баланса:

$$G_{ad} - R_{des} - R_{chem} = 0 \quad (4)$$

где, G_{ad} , R_{des} , R_{chem} - скорости адсорбции, десорбции и химической реакции ХАЧ в элементе объема реактора.

Будем считать, что имеет место мономолекулярная адсорбция и десорбция. Под n_m подразумеваются только те кластеры, размер которых обеспечивает реакцию (3). Тогда скорость травления

$$v_{et} \approx K \cdot n_m \quad (5)$$

где K - скорость суммарной реакции (3).

Пусть $R_{chem} = K \cdot n_m \cdot N_a$, $R_{des} = k_{des} \cdot n_m$, $G_{ad} = (n_0 - n_m) \cdot k_{ad} \cdot N_m$, где n_m - поверхностная плотность химически активных кластеров размера m , n_0 - поверхностная плотность кластеров при полном покрытии, k_{des} - коэффициент десорбции, N_m - концентрация химически активных кластеров в объеме, N_a - концентрация активных центров в тонкой пленке, k_{ad} - коэффициент адсорбции. Тогда уравнение (4) можно записать в виде:

$$n_m = \frac{n_0 \cdot k_{ad} \cdot N_m}{K \cdot N_a + k_{des} + k_{ad} \cdot N_m} \quad (6)$$

Используем выражения из [7, 8]:

$$k_{des} = k_{od} \cdot \exp[-E_{des} / kT] \quad (7)$$

$$k_{ad} = k_{oad} \cdot \exp[-E_{ad} / kT] \quad (8)$$

$$K = K_0 \cdot \exp[-E_a / kT] \quad (9)$$

$$F_m = A - B / T \quad (10)$$

где E_a - энергия активации реакции (3); k_{od} , k_{oad} , K_0 , A , B - некоторые размерные постоянные. Так как в экспериментах по травлению ВТСП тонких пленок в зависимости от температуры наблюдается максимум, то для производной скорости травления по температуре, с учетом (7) - (10), получим

$$dv_{et} / dT = K_0 \cdot n_m \cdot \exp[-E_a / kT] \cdot \left(\frac{E_a}{k \cdot T^2} + \frac{1}{n_m} \cdot \frac{dn_m}{dT} \right) \quad (11)$$

Допустим, что в квазистационарных условиях $E_{ad} \gg E_{des} \gg E_s$. Тогда

$$\frac{dv_{et}}{dT} \leq 0 \quad (12)$$

если

$$k_{od} \left(1 + \frac{2kB}{P_m \cdot E_a} \right) + k_{oad} \frac{P_m}{kT} \leq \frac{e^{E_s/kT}}{e^{E_a/kT}} \cdot K_0 \cdot N_a \frac{(kT - E_s - kB/P_m)}{E_a} \quad (13)$$

Для $T \sim 290$ К скорость травления максимальна, если величины, входящие в (13), имеют следующие значения: $E_s \sim kT \sim 0,02$ эВ; $E_a \sim 2-3$ эВ; $k_{od} \sim 3 \cdot 10^7$ с⁻¹; $k_{oad} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ м³/сек; $n_o \sim 10^{18}$ м⁻²; $A = 2 \cdot 10^4$ Па; $B = -5,5 \cdot 10^6$ Па·К; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $K = 2 \cdot 10^{-2}$ м³/сек; $N_a \sim 10^{25}$ м⁻³.

Численные оценки величин k_{od} , k_{oad} , A , B и K имеют приближенный характер. Для точных оценок приведенных констант необходим учет констант, определяющих индивидуальные свойства стравливаемого материала.

Литература

- [1] Tsuge H., Matsui S., Tokago N. // IEEE Trans. on Component, Hibrids and Manufact. Technology. 1989. V. 12. N 4. P. 548-552.
- [2] Nagai Y., Tsuru K., Yanagisawa K. // In: Proc. of ASC-90, to be published in IEEE Trans. Magn. 1991. V. 27.
- [3] Югай К.Н., Скутин А.А., Сычев С.А. и др. // СФХТ. 1994. Т. 7. N 6. С. 1026-1032.
- [4] Скутин А.А., Сычев С.А., Тихомиров В.В., Югай К.Н. Авторское свидетельство N 1823732, 12.10.92.
- [5] Bonner W.D., Titus A.C. // J. Am. Chem. Soc., 52,634 (1930).
- [6] Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 199 с.
- [7] Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. М.: Мир, 1988. 318 с.
- [8] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 255 с.