

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ФЕРРОГРАНАТОВЫХ РЕЗОНАТОРОВ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

© 2013 г. С. А. Юрьев, С. И. Ющук

Национальный университет “Львовская политехника”

Украина, 79013, Львов, ул. Ст. Бандеры, 12

E-mail: syuryev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2012 г.

Описана процедура изготовления сверхвысокочастотных резонаторов на основе эпитаксиальных пленок феррогранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y,Sm,Lu,Ca)_3(Fe,Ge)_5O_{12}$ толщиной ≤ 5 мкм, выращенных на подложках из галлий-гадолиниевого граната. Для получения феррогранатовых элементов круглой формы — резонаторов $\varnothing 0.5$ –3 мм посредством химического травления в ортофосфорной кислоте при температуре 60–175°C использованы защитные покрытия из SiO_2 , силиконового клея и фоторезиста. Установлено, что резонаторы, изготовленные с использованием защитного покрытия из фоторезиста ФП-383, обладают наиболее узкой линией ферромагнитного резонанса.

DOI: 10.7868/S0032816213050236

ВВЕДЕНИЕ

Эпитаксиальные феррогранатовые пленки являются перспективным материалом, альтернативным монокристаллам феррогранатов, для использования в сверхвысокочастотной (с.в.ч.) электронике. Пленки выращивают методом жидкофазной эпитаксии из растворов-расплавов ферритообразующих окислов на подложках, изготовленных из монокристаллов галлий-гадолиниевого граната (ГГГ). Не останавливаясь на особенностях технологии феррогранатовых эпитаксиальных структур (ф.э.с.) [1], отметим, что после получения ф.э.с. возникает необходимость их дальнейшей химической и механической обработки для устранения остатков флюса, изготовления образцов для магнитных измерений и исследования ферромагнитного резонанса (ф.м.р.) [2, 3], изучения состояния поверхности и выявления структурных дефектов [4, 5], изготовления с.в.ч.-резонаторов и элементов микроволновых схем [6]. При изготовлении резонатора для исследования спектров спиновых волн или измерения параметров ф.м.р. (ширины линии, намагниченности насыщения) с помощью ультразвуковой или механической резки возникает дефектность по его периметру, которая вызывает появление многих мод в с.в.ч.-спектре с ненулевыми волновыми векторами в узком диапазоне частот. Эти паразитные моды поглощают энергию с.в.ч.-поля. В то же время при использовании химического травления для устранения дефектов на краях резонатора удается наблюдать на нем однородный ферромагнитный резонанс [2].

В данной работе мы исследовали процессы химического травления эпитаксиальных пленок железно-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) и ЖИГ-

замещенного граната $(Y,Sm,Lu,Ca)_3(Fe,Ge)_5O_{12}$, нанесения локальных защитных покрытий на поверхность ф.э.с. и формирования на ней феррогранатовых элементов $\varnothing 0.5$ –3 мм.

ВЫРАЩИВАНИЕ ФЕРРОГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ПАРАМЕТРОВ

Пленки выращивали путем изотермического погружения монокристаллических подложек из ГГГ ориентации (111) в перенасыщенный раствор-расплав ферритовой шихты с использованием флюса $PbO-V_2O_5$. Подложки вырезали из монокристалла ГГГ, выращенного методом Чохральского, с последующей их шлифовкой и полировкой до 14-го класса чистоты. Толщина подложек составляла 0.5 мм. Для эпитаксиального выращивания использовали автоматизированную установку, в которой технологическими операциями управлял компьютер. Температура в зонах печи поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ C$. Толщина выращенных пленок не превышала 5 мкм.

Для измерения толщины феррогранатовых пленок использовали оптический интерференционный метод. Интерференционная картина образуется во время измерения спектров пропускания при падении светового луча на образец в направлении, близком к нормали. В работе спектры пропускания ф.э.с. получали с помощью спектрофотометров Spesord M-40 и Spesord 751R. Причем, для пленок толщиной ≤ 4 мкм измерения выполнялись в видимой и близкой инфракрасной областях на спектрофотометре Spesord M-40, а для пленок толщиной > 4 мкм — в средней инфракрасной

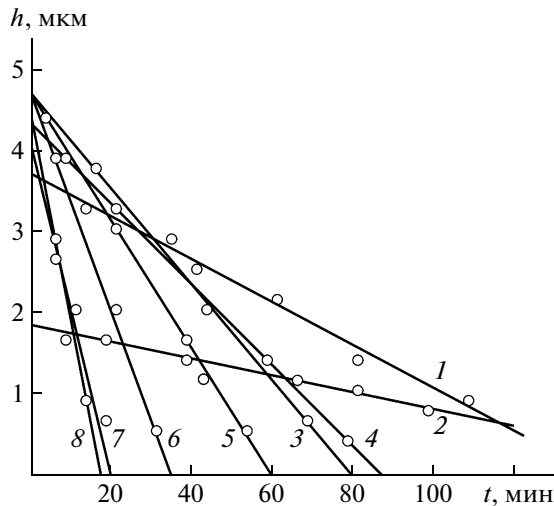


Рис. 1. Зависимость толщины пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ от длительности травления при разной температуре [°C]: 1 – 80, 2 – 100, 3 – 115, 4 – 125, 5 – 135, 6 – 145, 7 – 155, 8 – 165.

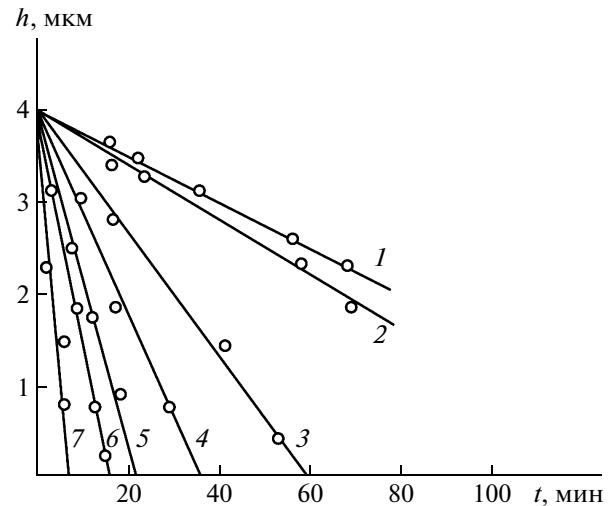


Рис. 2. Зависимость толщины пленок $(Y,Sm,Lu,Ca)_3(Fe,Ge)_5O_{12}$ от длительности травления при разной температуре [°C]: 1 – 105, 2 – 115, 3 – 125, 4 – 135, 5 – 145, 6 – 155, 7 – 165.

области на спектрофотометре Specord 75IR. Погрешность измерений толщины не превышала 2%.

Исследование структуры и состава эпитаксиальных пленок выполняли с помощью электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором Camebax.

Ширина линии ф.м.р. ΔH определяет магнитные потери феррогранатовой пленки: чем уже ширина, тем ниже потери. Измерение параметра ΔH выполняли методом закороченного волновода [7] на частоте 9.2 ГГц на образцах-резонаторах круглой формы $\varnothing 1$ мм. Изготовление образцов для исследования ф.м.р. подробно описано в нашей работе [2].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Травление феррогранатовых пленок проводили в 85%-ном растворе ортофосфорной кислоты в интервале температур 60–175°C. В процессе травления при температурах $\geq 125^\circ\text{C}$ через 3–5 мин выполняли измерения толщины феррогранатового слоя, а при более низких температурах травления – через каждые 15–20 мин.

На рис. 1 и 2 соответственно для ЖИГ и ЖИГ-замещенных пленок представлены зависимости их толщины от времени травления при различных температурах.

В температурном интервале 125–165°C скорости травления для ЖИГ-пленок составили 0.052–0.296 мкм/мин, а для ЖИГ-замещенных – 0.063–0.470 мкм/мин. При температуре ниже 125°C скорости травления малы и выполнять травление при этих температурах нецелесообразно.

Далее мы исследовали различные защитные покрытия, которые могли бы служить маской во время травления феррогранатовых пленок в горячей ортофосфорной кислоте. К защитному покрытию выдвигались следующие требования: а) наличие малой скорости травления по сравнению с феррогранатовой пленкой; б) хорошая адгезия к поверхности пленки; в) достаточная вязкость, дающая возможность формировать маскирующее покрытие; г) малая пористость защитного слоя; д) простота и доступность удаления с поверхности ф.э.с.

В процессе изготовления пленочных ферритовых элементов для с.в.ч.-электроники используется стандартный метод [8], заключающийся в нанесении на ферритовую пленку диэлектрического слоя SiO_2 толщиной 0.5 мм и формирования в нем с помощью фотолитографии рисунка определенной конфигурации, образовании окон в диэлектрическом слое и вытравливания незащищенных участков феррита горячей ортофосфорной кислотой. Этот метод является достаточно трудоемким и требует дорогостоящего оборудования. Кроме того, становится возможным проникновение кремния в поверхностные слои ферритовой пленки, что приводит к увеличению ширины линии ф.м.р. и возрастанию потерь при распространении поверхностных магнитостатических волн. Поэтому мы исследовали возможность исключения операции нанесения диэлектрического слоя SiO_2 на поверхность ф.э.с. и использования в качестве масок при травлении феррогранатовых пленок силиконового клея ПМС-200 [2] и фоторезиста ФП-383.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ СИЛИКОНОВОГО КЛЕЯ

Для обеспечения высокой адгезии и устранения загрязнения перед нанесением клея поверхность ф.э.с. промывали в 50%-ном растворе уксусной кислоты, 20%-ном растворе азотной кислоты, дистиллированной воде, ацетоне и сушили в струе сжатого воздуха. Siliconовый клей наносили с помощью медицинского шприца с внутренним диаметром иглы 0.5 мм. Нанесенный клей сушили при $t = 20^\circ\text{C}$ (60 мин). Потом ф.э.с. помещали в сушильный шкаф, температуру в котором поднимали до 180°C , выдерживая при ней 30 мин. Изготовленная таким образом клеевая маска имеет хорошие адгезионные и механические свойства и обладает кислотоустойчивостью. После термостатирования ф.э.с. погружали в предварительно нагретую до 145°C ортофосфорную кислоту. Не покрытая защитным слоем пленка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 3.5–4.5 мкм полностью стравливалась за 25–35 мин, а пленка $(\text{Y,Sm,Lu,Ca})_3(\text{Fe,Ge})_5\text{O}_{12}$ – за 20–30 мин.

ФОТОРЕЗИСТ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Для повышения разрешающей способности толщину слоя фоторезиста выбирали по возможности наименьшей, но достаточной для обеспечения малой дефектности и нужной стойкости к травлению. На очищенную поверхность ф.э.с. фоторезист наносили центрифугированием при частоте вращения 2500 оборотов/мин в течение 0.5 мин. Полученная толщина слоя фоторезиста составляла 0.8–0.85 мкм. Нанесенный слой сушили при $t = 20^\circ\text{C}$ (10 мин) и в сушильном шкафу при $t = 100^\circ\text{C}$ (25 мин). Экспонирование и проявление выполняли в соответствии с общепринятой технологией.

Сушку проявленного слоя проводили при $t = 20^\circ\text{C}$ (15 мин), затем ф.э.с. помещали в сушильный шкаф при $t = 120^\circ\text{C}$ на 20–30 мин с дальнейшим повышением температуры до $t = 150^\circ\text{C}$ и термостатировали 3–5 мин. При таких температурных режимах полностью удаляется проявитель, повышаются химическая стойкость и адгезия слоя фоторезиста к феррогранатовой пленке, а также происходит разрушение диазосоединений, входящих в состав фоторезиста, и сшивание его полимерной составляющей. Стравливание незащищенных фоторезистом участков феррогранатовой пленки проводили в ортофосфорной кислоте при $t = 155^\circ\text{C}$. При повышении температуры $>155^\circ\text{C}$ или при ее понижении $<145^\circ\text{C}$, т.е. при увеличении длительности травления, происходит растравливание рельефа, увеличение рельефа окон и отслоение фоторезиста. Следовательно, темпера-

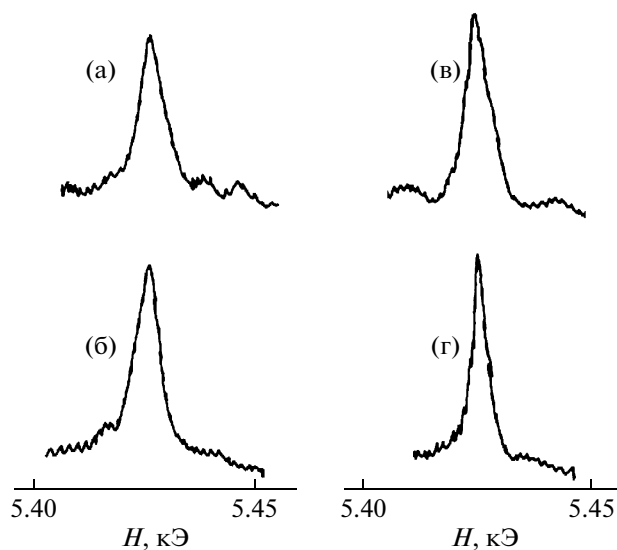


Рис. 3. Спектры ф.м.р. феррогранатовых элементов $\varnothing 1$ мм, полученных для пленки ЖИГ толщиной 3.5 мм различными методами: а – ультразвуковая резка; б – химическое травление через клеевую маску; в – химическое травление через маску из SiO_2 ; г – химическое травление через маску из фоторезиста.

тура травления является важным технологическим фактором при изготовлении феррогранатовых элементов и во многом определяет их качество. После окончания процесса травления ф.э.с. промывали в деионизированной воде. Потом с помощью проволочной алмазной пилы подложку ф.э.с. разрезали на прямоугольные кусочки, на которых находились феррогранатовые элементы.

В результате проведенных исследований стало возможным изготавливать элементы круглой формы $\varnothing 0.5$ –3 мм с ферритовым покрытием толщиной до 5 мкм. Клиновидность рельефа периметра феррогранатового элемента незначительна. Для сравнения разных методов изготовления феррогранатовых элементов, которые характеризуются различными режимами травления, в таблице приведены результаты измерений ширины линии ф.м.р. для этих образцов.

На рис. 3 приведены спектры ф.м.р. образцов феррогранатовых элементов, изготовленных различными методами. Видно, что спектр образца, полученного химическим травлением с маской из фоторезиста ФП-383, обладает наиболее узкой линией ф.м.р.

ВЫВОДЫ

1. В температурном интервале 125 – 165°C скорости травления в ортофосфорной кислоте для пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ составляют 0.052 – 0.296 мкм/мин, а для пленок $(\text{Y,Sm,Lu,Ca})_3(\text{Fe,Ge})_5\text{O}_{12}$ – 0.063 – 0.470 мкм/мин.

Ширины линии ф.м.р. феррогранатовых элементов с пленкой $Y_3Fe_5O_{12}$ круглой формы $\varnothing 1$ мм

Способ изготовления	Технологические параметры		Ширина линии ф.м.р. [Э] при толщине феррогранатовой пленки:		
	Температура травления, °С	Скорость травления, мкм/мин	2.5 мм	3.5 мм	5.0 мм
Резание ультразвуком [9]	—	—	1.67	1.23	1.05
Химическое травление с клеевой маской	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
Химическое травление с маской из SiO_2	140	0.120	0.50	0.48	0.51
	160	0.260	0.63	0.55	0.80
Химическое травление с маской из фоторезиста	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

2. Оптимальными температурами травления феррогранатовых эпитаксиальных пленок толщиной до 5 мкм являются 145–155°C, поскольку изготовленные при этих условиях резонаторы обладают наименьшими значениями ширины линии ф.м.р.

3. Применение в качестве защитных покрытий масок при химическом травлении силиконового клея ПМС-200 и фоторезиста ФП-383 является более простой и дешевой альтернативой стандартному покрытию из SiO_2 без понижения качества феррогранатовых элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ющук С.И. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1998. № 1. С. 35.
2. Ющук С.И., Костюк П.С. // ПТЭ. 1996. № 6. С. 91.
3. Ющук С.И., Юрьев С.А., Костюк П.С., Николайчук В.И. // ПТЭ. 2011. № 5. С. 118.
4. Костюк П.С., Кузьмик А.Г., Матковский А.О. и др. // Физическая электроника. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1987. Вып. 35. С. 100.
5. Ющук С.И., Костюк П.С., Лобойко В.И. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 233.
6. Ющук С.И., Юрьев С.А., Костюк П.С., Бондар В.И. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 3. С. 22.
7. Яковлев Ю.М., Генделев С.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975.
8. Ваннэ Г.М. // Обзоры по электронной технике. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1984. Вып. 8(1060). С. 1.
9. Ющук С.И., Костюк П.С., Юрьев С.А., Лотоцкий О.Д. // Физическая электроника. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1987. Вып. 34. С. 97.