

文章编号: 0253-2239(2007)06-1039-5

利用线性液膜的红外热像测定 YBCO 的 湿法化学刻蚀启动时长*

刘霖¹ 叶玉堂¹ 吴云峰¹ 刘娟秀² 方亮¹ 陆佳佳¹

(¹ 电子科技大学光电信息学院, 成都 610054
² 电子科技大学电子工程学院微波中心, 成都 610054)

摘要: 提出了一种测定 YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) 高温超导薄膜湿法腐蚀启动时长的红外热像新方法。该方法的实质是利用 YBCO 腐蚀时必然有化学热吸收或释放, 从而引起 YBCO 表面液膜温度变化这一特点, 通过红外热像实时监测系统, 采集液膜温度变化过程的红外热像, 从而判断反应启动时长。理论分析和实验结果均表明, YBCO 表面 2 mm 宽线性液膜是较为理想的监测对象, 因其同时具备温度变化信息和空间分布信息, 可以将线性液膜中心作为理想的观测特征点; 由滑动腐蚀液滴形成残留线性液膜具有温度变化灵敏度高的特点, YBCO(衬底为 LaAlO_3) 竖直放置, 可以表面避免液膜重力对启动时长的影响, 获得更为准确的监测数据。由线性液膜的横向剖面灰度变化得到在本实验条件下 YBCO 薄膜与体积比 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:300$ 腐蚀液的反应启动时长介于 0.3~0.4 s 之间。

关键词: 薄膜光学; 红外热像; 化学腐蚀; 启动时长; 钇钡铜氧

中图分类号: TH741.4 文献标识码: A

Measurement of Starting Duration of YBCO Wet Chemical Etching with Infrared Thermal Image of Linear Liquid Film

Liu Lin¹ Ye Yutang¹ Wu Yunfeng¹ Liu Juanxiu² Fang Liang¹ Lu Jiajia¹

(¹ School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054
² Microwave Center, School of Electronic Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract: A new infrared thermal image method to measure the starting duration of YBCO high-temperature superconductor (HTS) film chemical etching was proposed. The temperature variation of liquid film on YBCO surface was induced by absorption or release of chemical heat during etching of YBCO film, and the start time of reaction can be tested by real-time collection of the infrared thermal image in the course of liquid film temperature variation. Theoretical analysis and experimental results show that linear liquid film with 2 mm width is adopted to monitor because all the information of temperature and space change is possessed, and the center of liquid film can be set as an observed character point. The more accurate experimental data can be obtained because of the high sensitivity of temperature change of extraordinary thin linear film made by sliding droplet. The influence of film weight on start time can be avoided with upright YBCO film (LaAlO_3 substrate). The start time of reaction between YBCO film and $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (volume ratio 1:300) liquid is about 0.3~0.4 s, which is obtained by the grey-scale variation of a certain cross section of linear liquid film.

Key words: thin film optics; infrared thermal image; chemical etching; starting duration; YBCO

* 国家自然科学基金(60277008)、教育部重点项目(03147)、国防科技重点实验室基金(9140C1406020708)和四川省科技厅(04GG021-020-01)资助课题。

作者简介: 刘霖(1979-), 男, 成都龙泉人, 博士研究生, 主要从事红外技术、材料激光化学腐蚀实时测控、分析技术等方面的研究。E-mail: juanxiul@uestc.edu.cn

导师简介: 叶玉堂(1946-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事单片光电集成、红外技术和激光微细加工等方面的研究。E-mail: ytye@uestc.edu.cn

收稿日期: 2006-08-15; 收到修改稿日期: 2006-11-20

1 引 言

不断提高 YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) 高温超导薄膜的刻蚀速率, 被普遍认为是 YBCO 湿法刻蚀技术持续发展的根本所在^[1], 因为, 与干法刻蚀技术相比, 只有不断提高刻蚀速率, 才能克服横向腐蚀^[2]等缺陷, 进一步突出其应用面广^[3]、成本低^[4]、选择腐蚀性能好^[5]等优势。快速湿法刻蚀 YBCO 的相关技术, 一直是国内、外学者的研究热点, 例如, Huhtinen H 等^[6]利用腐蚀溶剂使用次序的选择, 提高 YBCO 的化学刻蚀速率; Maruyama 项目组致力于通过腐蚀条件的调整实现对腐蚀速率的控制^[7]; 本课题组进行了利用 YAG 激光辐照提高 YBCO、GaAs 等材料刻蚀速率的研究^[8]等等。

随着 YBCO 等材料湿法刻蚀速率的不断提高 (通常为秒级甚至在 1 s 左右), 对时间的控制精度要求也越来越高^[9]。化学反应启动时长^[10] (被刻蚀材料与腐蚀溶液从开始接触到腐蚀开始需要一定的时间) 的存在, 对快速刻蚀的时间控制而言, 有着较大影响, 已经不容忽视。但至今仍缺乏有效的技术手段对反应启动时长进行测定, 往往对其进行忽略, 这一缺失, 将最终制约 YBCO 快速湿法刻蚀技术的进一步发展。

本文从 YBCO 腐蚀过程伴随热生成这一现象, 利用红外热像实时监测系统, 对竖直 YBCO 薄膜 (衬底为 LaAlO_3) 表面滑动液滴残留线性液膜进行红外灰度实时采集, 从中成功获得了反应启动时长的相关信息。这一方法也可用于其它材料腐蚀反应启动时长的监测。造成湿法化学刻蚀启动时长的根本原因在于固-液表面吸附特性的影响, 因此, 影响固-液表面吸附性能的因素, 诸如重力、弛豫时间、腐蚀液浓度、液膜厚度等均会影响到反应启动时长的精确测定。本文采用数值基片液滴残留液膜的方式, 尽可能的避免重力与液膜厚度对启动时长测量精度的影响。

2 实验系统与方法

实验系统如图 1 所示, 主要由红外热像仪、三维平台、黑箱、自动气压喷雾器、以及计算机构成。红外热像仪和三维平台是直接影响监测效果的主要单元。红外热像仪热响应时间小于 4 ms, 分辨力为 $320 \text{ pixel} \times 240 \text{ pixel}$, 等效温度分辨力小于 $100 \text{ mk}/30 \text{ }^\circ\text{C}$; 三维平台最小分辨力 0.01 mm, 全行程重复定位精度小于 $1.7 \text{ } \mu\text{m}$ 。

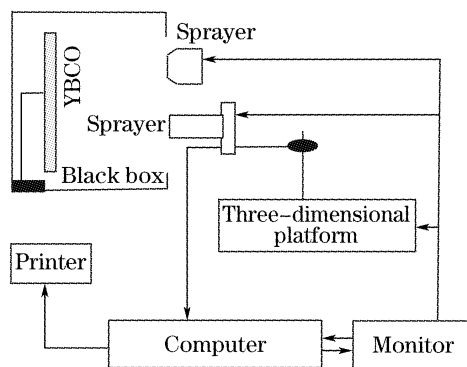


图 1 红外热像实时监测实验装置

Fig. 1 Real-time monitoring setup of infrared thermal image

通过计算机监视器、控制单元以及三维平台的配合作用, 将红外热像仪及喷雾器调节到合适位置。腐蚀液为稀释的 H_3PO_4 溶液, 分析纯, 体积比为 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:300$ 。红外热像仪可以对表面红外辐射分布进行实时采集, 并将采集到的热像信息实时输入计算机进行处理, 输出热像图、红外辐射灰度均值和三维灰度分布等信息, 并可该信息进行反馈, 对喷雾器、三维平台以及红外热像仪等进行实时调整。测试环境与硬件条件对测量精度有一定的影响, 红外热图像噪声主要来源于三部分: 视场内背景的影响、放大器 and 所使用的红外探测器。放大器噪声主要是晶体管噪声; 探测器噪声主要有 $1/f$ 噪声、载流子产生复合起伏噪声和热噪声等, 以上两部分噪声主要取决于硬件性能, 可以在后续研究中方便的进行考虑、排除。为了尽量减小视场内背景影响, 采用外置黑箱的方式, 将背景噪声的影响降到最低。

利用红外热像来判断 YBCO 与 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的反应启动时长, 其本质是利用 YBCO 与 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 在反应过程中, 一旦反应启动, 必然伴随着化学热的吸收或释放, 从而引起液膜温度变化, 而红外热像以灰度形式表征温度变化的情况。红外热图可以非常直观地反映腐蚀的进程, 反应开始时腐蚀反应逐渐增强, 可以实时监测出腐蚀反应所进行到的具体阶段, 实验的可重复性是利用红外热像法进行腐蚀进程监测的重要依据^[11]。该研究方向的最终目的是通过红外这一手段, 不断的观测各种因素变化后对反应启动时长测量的影响, 对各种实验观测结果进行回归分析, 最终希望能够通过红外技术将化学中弛豫时间、重力、浓度、液膜厚度、粗糙度、环境温度等因素建立内在联系^[12~14]。

3 实验结论

3.1 不同温度线性水膜的红外灰度特征

研究的最大难点在于选择合适的监测对象,一般的液膜、浅液层等的红外热像图中只包含了温度变化信息(如图 2 所示),且因为每一点的灰度值均不相等,无论将哪一个位置的灰度值作为特征点都缺乏足够的依据,不利于从热像中提取包含腐蚀启动时长的有效参量。要想由红外热像中顺利获得反应启动时长,必须首先确定一个有效的特征点,也就是说,监测对象必须具备一定的空间分布信息。通过实验发现,2 mm 左右的线性液膜的红外灰度不仅能够提供温度分布信息及其变化特性,还因为固-液表面张力的影响,使红外灰度分布具备一定的空间信息,线性液膜的中心易于作为理想的观测特征点。

图 3 当室温为 16 °C 时,LaAlO₃ 衬底表面温度分别为 5 °C 和 25 °C 线性水膜的三维红外灰度分布特征。从红外三维灰度分布图可以看出,2 mm 线

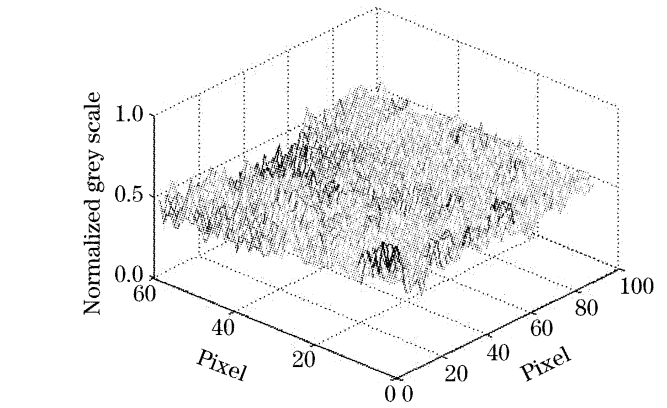
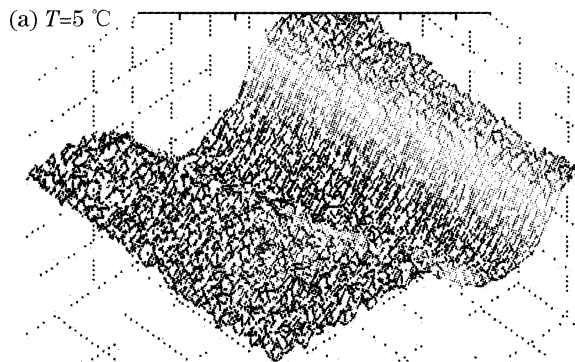


图 2 LaAlO₃ 表面水膜的三维红外灰度分布

Fig. 2 Three-dimensional infrared grey distribution of water film on the surface of LaAlO₃

性浅液膜内、外侧红外灰度并非陡然变化,而是从轨迹边缘直到轨迹中心点表现出沿半椭圆面的平缓过渡特性,直到轨迹中心的灰度峰(谷)值。灰度峰(谷)值是观测的理想特征点(温度低于室温,表现为谷值点;而温度高于室温,表现为峰值点)。这一现象可能主要与固-液表面张力影响有关。

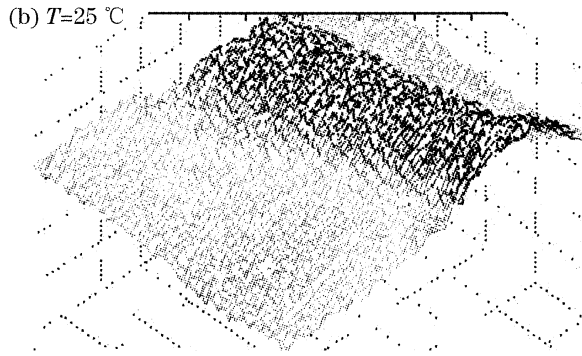


图 3 LaAlO₃ 衬底表面不同温度线性水膜的三维红外灰度分布特征

Fig. 3 Three-dimensional infrared grey distribution of the linear water film on the surface of LaAlO₃

3.2 H₃PO₄-H₂O 液滴残留线性液膜的红外热像

在确定以 2 mm 线性液膜为研究对象,以线性液膜中点为观测特征点后,如何选择合适的实验观测方式以及形成技术便成为了另一个难点。要想获得尽可能准确的测定效果,必须尽可能减小液膜的厚度(提高热响应灵敏度)和液层自身压力的影响(压力对固-液吸附和反应时长有重要影响)。

经过实验论证最终确定以竖直 YBCO 薄膜(衬底为 LaAlO₃)表面 H₃PO₄-H₂O 液滴滑过形成线性浅液膜为对象的监测方案。液滴残留液膜厚度相对远小于现有的喷雾技术,反应热传导至液层内引起液层温度的快速变化,且液层很薄,几乎不存在向下运动,而采用竖直放置 YBCO 薄膜,将避免液层重力对固-液表面吸附的影响。可以说,竖直 YBCO 薄膜表面 H₃PO₄-H₂O 液滴滑过形成线性浅液膜是

为一种较为理想的监测对象,可以尽量避免外在因素的影响,获得尽可能准确的 YBCO 湿法腐蚀反应启动时长。

图 4 是 H₃PO₄-H₂O 液滴滑过 YBCO 表面后残留线性液膜的红外图像,液膜线宽约 2 mm,监测区域内的滑行轨迹长度约 7 cm,液滴滑行速度约 0.5 m/s。热像采集时间间隔为 0.1 s,监测时长 200 s,共采热图 2000 幅,限于篇幅,图 4(a)~图 4(f)提供了 0.1 s、0.3 s、0.4 s、4.0 s、7.6 s 和 60 s 时的红外热像,可以较好地表现出 H₃PO₄-H₂O 液滴快速滑过 YBCO 基片表面后残留液膜痕迹的温度变化特性。

可以看出,对于整个变化过程而言,线性液膜的温度变化分为快速下降[图 4(a)、图 4(b)],逐渐上升[图 4(c)、图 4(d)、图 4(e)],缓慢下降[图 4(f)]三个阶段。每个阶段均有其不同的变化特征。但对于获

得反应启动时长,关注的重点在于快速下降阶段与逐渐上升阶段的交叉过程,一旦低于室温的液膜灰度由

下将突然转变为上升,便说明其反应启动,反应热引起液膜温度变化,进而引起红外灰度变化。

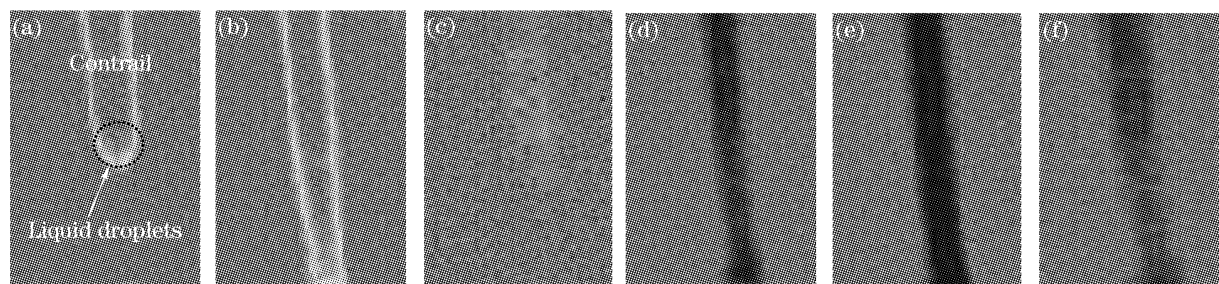


图 4 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 液滴滑过 YBCO 表面后残留线性液膜的红外图像

Fig. 4 Infrared thermal images of linear liquid-film after $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ droplets slip the surface of YBCO

3.3 反应启动时长的测定

线性液膜中心点为灰度的峰(谷)值点,灰度的横向剖面可以形象地观察到峰(谷)值点的灰度变化。在线性液膜上任意选取一横截面,将该横截面上的红外原始数据通过计算机处理,得到该横截面的归一化灰度分布曲线及其随时间变化的特性,如图 5 所示,提供了 0.1 s、0.2 s、0.3 s、0.4 s、2.6 s、4.0 s、5.7 s 和 7.6 s 时的某轨迹横截面的灰度分布以及变化特性,由灰度下降转变为升高的时间点表明从该时间点开始,化学热开始释放,引起液膜温度上升。该时间点便为腐蚀反应的启动时长。可以看出,本实验条件下的 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 与 YBCO 薄膜的反应启动时长介于

0.3~0.4 s 之间,在 0.3 s 后,灰度谷值达到最小值,随着反应的进行、化学热的释放,液膜温度逐步升高。这一时间的精度与红外监测系统的性能有关,缩短时间监测间隔将有助于进一步提高监测精度。

由于 YBCO 基片热传导影响,液滴轨迹的温度变化也会引起轨迹外侧的温度变化。红外灰度观测不光能够展现轨迹内的温度变化情况,也可以研究 YBCO 平面上不同时刻的基片热扩散情况。如图 5(c)所示,液膜的实际宽度约为 2 mm,位于横坐标 2~4 mm 处,但因基片热扩散影响,将影响到基片表面相邻区域的温度分布。

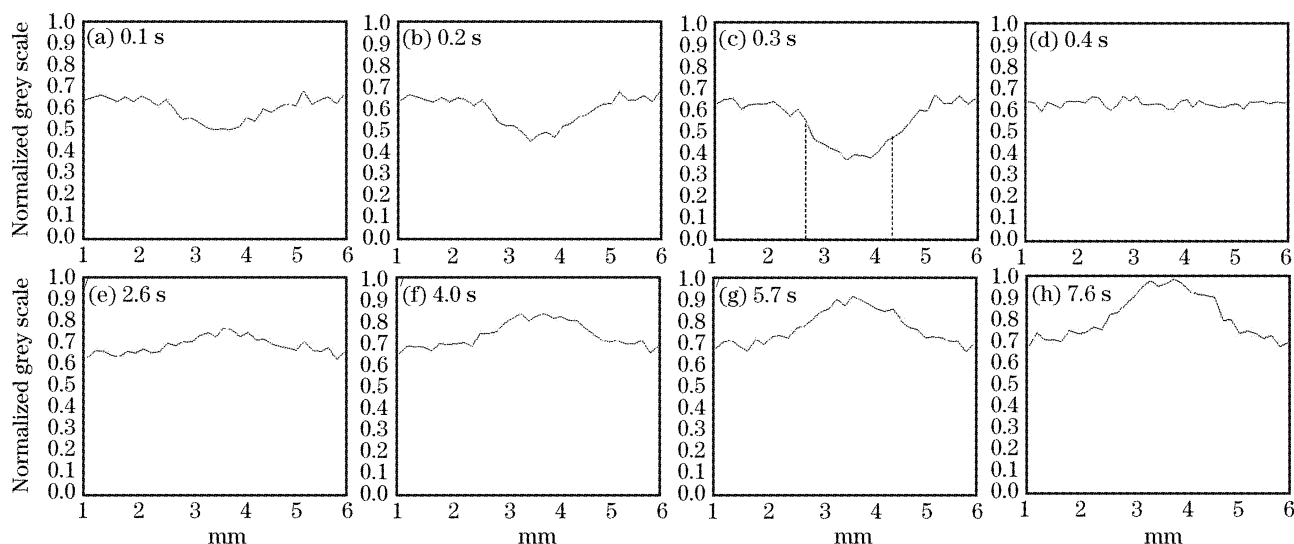


图 5 YBCO 薄膜表面液滴残留线性液膜的横截剖面的归一化灰度分布及变化特性

Fig. 5 Normalized grey-scale distribution and variation characteristic of a certain cross section of liquid film contrail on YBCO film

掌握获得材料化学反应启动时长的基本方法是本文报道的主要内容,但不同材料、不同腐蚀液均有着不同的化学腐蚀特性和固液表面吸附特性,因此,任何一个条件的改变都有可能引起化学反应启动时长的改变,在本文中,根据现有的研究进展,采用竖直基片表面液滴形成液膜作为观测对象,在较大程

度避免了实验因素的影响,为了得到更好的实验结果,还需要对系统等做相应改进。

4 结 论

提出了一种测定 YBCO 薄膜湿法刻蚀启动时长的红外热像新方法。通过红外热像实时监测系

统,采集液层温度变化过程的红外热像,从而判断反应启动时长,并由竖直 YBCO 表面的液滴残留线性液膜的横向剖面灰度变化得到,本实验条件下, YBCO 材料与体积比 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:300$ 腐蚀液的反应启动时长介于 0.3~0.4 s 之间。这一方法,除了判断 YBCO 材料与各种腐蚀液的反应启动时长外,也可以方便的应用于其它材料,并且随着红外监测系统性能的改善,将进一步提高其监测精度。在以后的工作中,将进一步深入研究提高测量精度的方法,并对溶液浓度、温度、材料表面特性等对反应启动时长的影响进行深入研究。

参 考 文 献

- 1 H. Wakana, S. Adachi, K. Tsubone *et al.*. Fabrication of high-temperature superconductor single-flux-quantum circuits using a multilayer structure with a smooth surface[J]. *Supercond Sci. Technol.*, 2006, **19**(5): 8312~8315
- 2 F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, M. Valentino *et al.*. Morphology and surface properties of YBCO and TBCCO thin films; influence of etching processes [J]. *Phys. C*, 1996, **271**(1~2): 83~93
- 3 J. Hammonds, S. James, Mark A. Shannon. The effect of laser light propagation through a self-induced inhomogeneous process gas on temperature dependent laser-assisted chemical etching[J]. *International J. Heat and Mass Transfer*, 2003, **46**(3): 523~534
- 4 V. M. Krasnov, O. Ericsson, S. Intiso *et al.*. Planar S-F-S Josephson junctions made by focused ion beam etching[J]. *Phys. C*, 2005, **418**(1~2): 16~22
- 5 S. K. H. Lam, S. Gnanarajan. The investigation of transport properties on $\text{Y1Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ step edge junctions by ion beam etching[J]. *Phys. C*, 2003, **385**(4): 466~472
- 6 H. Huhtinen, J. Raittila, P. Paturi *et al.*. Influence of sequential etching on YBCO films deposited by PLD from a nanostructured target [J]. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2003, **13**(2): 2777~2780
- 7 M. Maruyama, T. Kito, T. Furutani *et al.*. Effects of etching conditions on interface-treated trilayer junctions[J]. *Phys. C*, 2001, **357**~**360**(Suppl. 1): 1436~1439
- 8 Liu Lin, Ye Yutang, Liu Juexiu *et al.*. New order-selective etching method in laser induced wet-chemical etching[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1): 49~52 (in Chinese)
刘霖,叶玉堂,刘娟秀等. 激光化学液相次序选择腐蚀新方法[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1): 49~52
- 9 Shigeo Kimura, Atsushi Okajima, Takahiro Kiwata *et al.*. Solidification in a water-saturated porous medium when convection is present (response of solid-liquid interface due to time-varying cooling temperature) [J]. *Heat Transfer-Asian Research*, 2006, **35**(4): 294~308
- 10 D. Zhuang, J. H. Edgar. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: A review[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2005, **48**(1): 46
- 11 Fan Chao, Ye Yutang, Jiao Shilong *et al.*. A contrastable research of wet-etching using infrared thermo-image [J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2006, **17**(7): 875~879 (in Chinese)
范超,叶玉堂,焦世龙等. 湿法腐蚀的红外热像对比研究[J]. *光电子·激光*, 2006, **17**(7): 875~879
- 12 Zhang Yandong, Wu Zhensen. Light scattering and imaging of two dimensional rough sea surface in the infrared[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(9): 1039~1043 (in Chinese)
张延冬,吴振森. 二维粗糙海面的光散射及其红外成像[J]. *光学学报*, 2002, **22**(9): 1039~1043
- 13 Li Shuang, Wang Ji, Zhang Junpin *et al.*. Highly accurate calibration of optical radiation bas on cryogenic radiometer at visible and near infrared spectrum (488~944 nm) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 609~613 (in Chinese)
李双,王骥,章骏平等. 可见-近红外(488~944 nm)基于低温辐射计的高精度光辐射绝对定标研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(5): 609~613
- 14 Wu Zhensen, Dou Yuhong. Visible light scattering and infrared radiation of spatial object[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(10): 1251~1254 (in Chinese)
吴振森,窦玉红. 空间目标的可见光散射与红外辐射[J]. *光学学报*, 2003, **23**(10): 1251~1254