

# 电子束刻蚀超导膜的实验研究\*

林世昌 张燕生

(中国科学院电子学研究所 北京 100080)

柴璋 李碧钦

(中国科技大学研究生院 北京 100039)

**摘要** 本文论述了扫描电子束对  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  超导膜进行干法刻蚀的实验研究; 试验了电子束工艺参数对刻蚀效果的影响; 初步讨论了超导膜改性的机制。扫描电子束能使被刻蚀的超导膜局部改性为非超导膜, 将为干法制备超导器件提供一个有效的方法。

**关键词** 超导膜, 刻蚀, 材料改性, 扫描电子束

## 1 引言

高  $T_c$  氧化物超导材料为当今研究的热点领域, 氧化物超导膜的性能已达到实用水平, 超细超薄的研制发展迅速。在研制超导器件过程中, 刻蚀是一项关键技术, 目前通常采用掩膜腐蚀工艺, 它的固有缺点是腐蚀液将对超导膜产生不良影响, 而且器件的图形设计需要通过制版等较为复杂和费时的的工作才能完成。

本文研究用扫描电子束<sup>[1]</sup>来刻蚀超导膜, 利用小型电子束焊接机来进行试验, 探索扫描电子束刻蚀超导膜的可行性。

## 2 实验装置和超导膜制备

**电子束设备** 电子束焊接机 JEBW-2B 型, 加速电压 0~25kV 可调, 束电流 0~30mA 可调, 真空度  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ Pa, 束斑直径 0.02~0.10mm 可调。

**扫描电源** 电子束跟踪和偏摆焊接电源 DGP-1 型, 与偏转线圈配合, 电子束可作直线扫描, 在扫描宽度为 10mm 时, 扫描速度为 2560mm/s。

**超导膜试样制备** 首先选用 99.99% 的  $Y_2O_3$  和分析纯的  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  等试剂和柠檬酸, 氨水等原料, 用柠檬酸盐溶胶凝胶法<sup>[2]</sup>合成制备 Y, Ba, Cu 超细粉料, 平均粒度约 0.1 $\mu$ m, 比表面积约 10m<sup>2</sup>/g。然后加粘合剂(乙基纤维素松油醇溶液)将 Y, Ba, Cu 超细粉料调成浆料, 再将浆料均匀地涂敷于经过抛光的  $ZrO_2$  基片上, 经红外灯烘干后在 900 $^{\circ}$ C 恒温烧结 2 小时, 并逐渐冷却。烧结过程使 Y,

1994-01-28 收到, 1995-05-16 定稿

\* 国家自然科学基金资助项目。

林世昌 男, 1937 年生, 研究员, 现从事电子束技术、电子材料和传感器的研究工作。

张燕生 男, 1958 年生, 工程师, 现从事电子束技术、电加工和传感器的研究工作。

柴璋 男, 1928 年生, 教授, 现从事无机固体化学和无机材料化学的教学和科研工作。

李碧钦 女, 1928 年生, 副教授, 现从事无机材料化学的科研和教学工作。

Ba, Cu 超细粉反应生成  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导相, 并形成  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导膜<sup>[3]</sup>, 膜厚约  $30\mu\text{m}$ . 用等离子体光谱仪测定组份, Y, Ba, Cu 原子比为 1:2:3. 用 X 射线衍射检测,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  膜属超导化合物单相. 经超导性能测试, 临界温度为 85K 左右.

### 3 实验和结果分析

将超导膜试验样片置于电子束设备的真空室内, 当真空度达到  $10^{-2}\text{Pa}$  后, 拉出电子束, 并聚焦到最佳状态, 此时束斑直径约为  $0.02\sim 0.10\text{mm}$  (取决于电子束流的大小). 先用较大束流 (2mA)、慢速 (10mm/s) 在试验样片上刻划出四条横向粗线, 以获得两个长条试验区. 然后选取不同的扫描电子束参数, 进行刻蚀试验 (纵向刻线 A 和 B, 见图 1).

试验样片在扫描电子束刻蚀后进行超导性能测试. 用四电极法测定电阻, 即在超导膜上刻线两侧分别压上两点钢点 (用于测定 A 线的超导性能; 测定其他线条类同), 用银线联至仪表. 随降温过程测定电阻的变化. 超导转变温度的零电阻温度为临界温度  $T_c$ , 比较典型的变化曲线如图 2, 表示超导试样的特性曲线.

我们判断扫描电子束是否已将所刻线条变成非超导线条, 也是通过测定该线条的电性能是否具有图 2 所示的电阻突变性能而定.

试验膜片在扫描电子束刻蚀前的性能为: 电阻:  $6\sim 20\Omega$ ,  $T_c: 82\sim 85^\circ\text{K}$ . 试验结果列于表 1.

表 1 扫描电子束刻蚀的工艺参数和实验结果

序号	样品标志	扫描电子束参数					线条宽度 (mm)	测试数据 (线 两侧电阻 ( $\Omega$ ) 和 $T_c$ (K) 值)	评述
		电压 $U$ (kV)	束流 $I$ (mA)	速度 $v$ (mm/s)	线能量 (J/mm)	扫描次数 (往返)			
1 (041)	SG6-3-5	25	0.5	2560	$4.83 \times 10^{-3}$	1	0.037	电阻测不准* $T_c = 83$	仍有 超导性
2 (041)	SG6-3-5	25	1.0	2560	$9.76 \times 10^{-3}$	1	0.040	电阻 $< 20$ $T_c = 77$	仍有 超导性
3 (051)	SG6-3-8	25	1.0	2560	$9.76 \times 10^{-3}$	1		电阻 $< 10$ $T_c = 77.5$	仍有 超导性
4 (051)	SG6-3-8	25	1.5	2560	$14.65 \times 10^{-3}$	1		电阻 $< 10$ $T_c = 77.5$	仍有 超导性
5 (042)	SG715-124	25	2.0	2560	$19.53 \times 10^{-3}$	1	0.080	电阻 $200k$	改性显著
6 (052)	SG715-313	25	2.0	2560	$19.53 \times 10^{-3}$	1		电阻 $2M$	已改性
7 (052)	SG715-313	25	2.5	2560	$24.41 \times 10^{-3}$	1		电阻 $> 2M$	已改性
8 (042)	SG715-124	25	3.0	2560	$29.30 \times 10^{-3}$	1	0.143	电阻 $> 20M$	已改性

\* 由于横向线条绝缘不良之故.

线条宽度是指扫描电子束在超导膜上所刻蚀线条的宽度, 用大型工具显微镜测得. 表明电子束功率 (或线能量) 愈小, 线条宽度愈细 (需要说明的是测得的线宽比电子束斑点

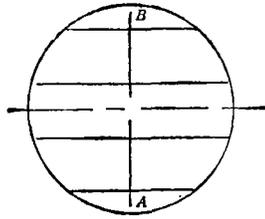


图1 刻蚀试样

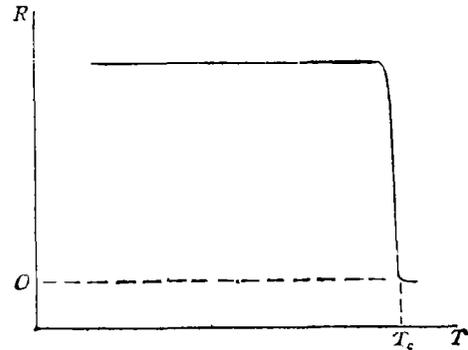


图2 超导试样的温度-电阻曲线

直径要大一些,是由于电子束的边缘热效应所致;另外本实验的扫描电子束是往返一次,束点回到原位,电子束往返扫描时略有重叠之故)。说明高质量的扫描电子束将会使超导膜刻蚀达到较高分辨率。

测试数据是指电子束刻蚀超导膜后,线条两侧的电阻和  $T_c$  值,用四电极法测定。当电子束功率(或线能量)过小时,扫描电子束尚不足使刻蚀处的材料改性,尚能测得超导电性 ( $T_c$ );随着束功率(线能量)的增加,线两侧电阻值增大,当束功率(线能量)达到一定数值时,线两侧电阻增大到兆欧级,超导电性的测试已无电阻的突变,即测不到临界温度  $T_c$ ,已无超导电性,表明扫描电子束刻蚀可以改变超导膜性质。

对此实验结果,高  $T_c$  氧化物超导膜经扫描电子束改性的机制,可根据氧化物超导体的结构中氧含量的可变性质来分析。氧化物超导体  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  随温度升高  $\delta$  增大,超导转变临界温度  $T_c$  随  $\delta$  增大而降低<sup>[4]</sup>,当  $\delta \geq 0.62$ ,便失去超导电性。此  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  膜的  $\delta$  随电子束功率(线能量)增加而增大,被扫描刻蚀局部温度升高,快速扫描后很快冷却,相当空气淬火冷却,使  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  中氧含量降低,因而改变超导膜的超导电性,直至失去超导电性;当电子束功率(线能量)继续增加,使材料局部熔化至气化(升华),更会使被刻蚀超导膜成为非超导膜。

#### 4 结论

电子束刻蚀高  $T_c$  氧化物超导膜  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  用超细粉料研制,厚度约  $30\mu\text{m}$ ,超导转变临界温度  $T_c$  为  $82\sim 85\text{K}$ 。电子束电压  $25\text{kV}$ ,扫描速度  $2560\text{mm/s}$ ,电子束斑直径  $0.02\sim 0.10\text{mm}$ ,改变束流(从  $0.5\text{mA}$  到  $3.0\text{mA}$ )调节电子束的线能量值。随电子束线能量增加,超导膜被扫描电子束刻蚀部分性质发生改变,束流  $1.5\text{mA}$  时超导性质尚无显著变化,当束流达到  $2.0\text{mA}$ ,超导电性发生突变,失去超导电性。实验结果表明,利用扫描电子束可以改变超导膜性质;使用一定的线能量值,便达到失去超导电性目的,又不影响刻线周围的超导电性。

本实验研究为干蚀法制备超导器件工艺打下一定的基础。

**致谢** 参加此项工作的还有范炳林、王秀梅等同志。

## 参 考 文 献

- [1] Stohr J A, *et al.* Proc. First Int. Congress Vacuum Techniques, Namur, Belgium: 1958, Vol. II, Pergamon, Oxford, 1960: 536—544.
- [2] 胡俊宝,等. 低温与超导,1991,19(1): 49—53.
- [3] Shnichi Shibata, *et al.* Jpn J. Appl. Phys. 1988, 27(4):L646—648.
- [4] 柴璋. 氧化物超导体的结构特性和氧的非整比含量. 中国化学会第四届无机化学讨论会论文摘要集. 北京: 1992,102.

EXPERIMENTAL STUDIES OF ELECTRON BEAM  
SCULPTURE FOR SUPERCONDUCTING FILMS

Lin Shichang     Zhang Yansheng

*(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing 100080)*

Chai Zhang     Li Biqin

*(Graduate School of USTC, Beijing 100039)*

**Abstract**     A dry sculpture experiment for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting film using scanning electron beam is presented. The effects of beam technological parameters on sculpture result are tested. The modification mechanism for superconducting films is discussed preliminarily.

**Key words**     Superconducting film, Sculpture, Material modification, Scanning electron beam,