



**Омский  
государственный  
университет**  
им. Ф.М. Достоевского



# **Химическое травление пластин катангасита**

**доцент, к.х.н., П.А.Пятанова**

# Актуальность исследования



Современная радиоэлектроника ориентирована на поиск новых пьезоэлектрических кристаллов с улучшенными термическими свойствами и высокими пьезоэлектрическими константами. Перспективным направлением последнего десятилетия стали материалы группы лантангаллиевого силиката (лангасита). Новым материалом, синтезированным в России компанией АО «Фомос-Материалы», имеющим высокое значение коэффициента электромеханической связи (в 3-4 раза выше кварца), является катангасит - монокристаллы семейства лангасита.

Разработка технологии химического травления с определенной скоростью пластин катангасита для получения заданной частоты резонанса пластин, является весьма актуальной темой.

# Цели и задачи



**Цель работы:** подобрать состав раствора и условия для химического травления пластин катангасита со скоростью не менее 0,5 мкм/мин, для получения пластин с заранее заданными параметрами частоты резонанса.

## **Задачи:**

1. Подобрать химический состав раствора и условия процесса травления пластин катангасита;
2. Провести оценку скорости травления пластин катангасита в электролитах данного состава и оценить частотные характеристики пластин после травления.

# Требования к процессу травления



№	Требования
1	Травление должно занимать менее 10 минут
2	Скорость травления должна быть не меньше 0,5 мкм/мин
3	Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании
4	Поверхность пластины сохранена
5	Амплитудно-частотная характеристика (высокий уровень основного колебания)

# Свойства катангасита



Параметр	Значение
Плотность	~5.2–5.4 г/см <sup>3</sup>
Твердость (Моос)	~6–7
Температура плавления	>1600°C
Прозрачность	Прозрачный в ИК-диапазоне
Теплопроводность	Низкая (~2–3 Вт/(м·К))
КЭМС (ОАВ)	16%



# Используемые в работе составы для химического травления

<b>I Группа</b> <b>HF+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>II Группа</b> <b>HF+NH<sub>4</sub>Br</b>	<b>III Группа</b> <b>HF+CH<sub>3</sub>COOH</b>
$\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 14\text{HF} = 2\text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{GaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{GaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 14\text{HF} = 2\text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{NH}_4\text{Br} = (\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6] \downarrow + 2\text{HBr}$	$\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 14\text{HF} = 2\text{H}_2[\text{TaF}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{GaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaO} = \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$

## Методика химического травления



1. Измеряют частоту резонанса пластины катангасита до травления
2. Погружают пластину в раствор травителя
3. Достают пластину из раствора, тщательно промывают
4. Погружают пластину в раствор для снятия пленки и сушат
5. Измеряют частоту резонанса пластины после травления
6. Обрабатывают результаты

# Формула для расчета скорости травления



Скорость травления:

$$V = \frac{(f_2 - f_1) \cdot 1540}{f_1 \cdot f_2 \cdot t}$$

$f_1$  – частота резонанса до травления, кГц

$f_2$  – частота резонанса после травления, кГц

$t$  - время травления, мин

$V$  - скорость травления, мкм/мин

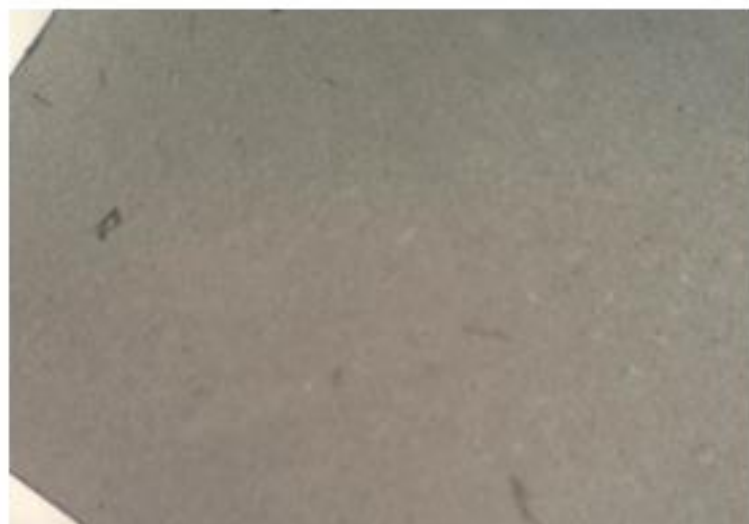
1540 - частотный коэффициент АТ среза катангасита для толщино-сдвиговых колебаний, подобран экспериментально

**Значения скорости травления в травильном растворе:  
 Фтороводородная кислота 44%, Азотная кислота 65%,  
 Перекись водорода 12%, в объемном соотношении 1:1:1 +  
 никелевая проволока при  $t=20^{\circ}\text{C}$**



$t$ , мин	$\Delta f$ , кГц	$\Delta f_{\text{ср}}$ , кГц	$v$ , [мкм/мин]	$v_{\text{ср}}$ , [мкм/мин]
10	839,9	841,1	2,08	2,06
	843,4		2,06	
	840,2		2,05	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				+
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				-
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				-

Пластина до травлення



Пластина после травления



**Значения скорости травления, в травильном растворе:  
Фтороводородная кислота 44%, Азотная кислота 65%, Перекись водорода 12%, в  
объемном соотношении 1:1:1 + проволока из сплава нихром при t=20 ° С**



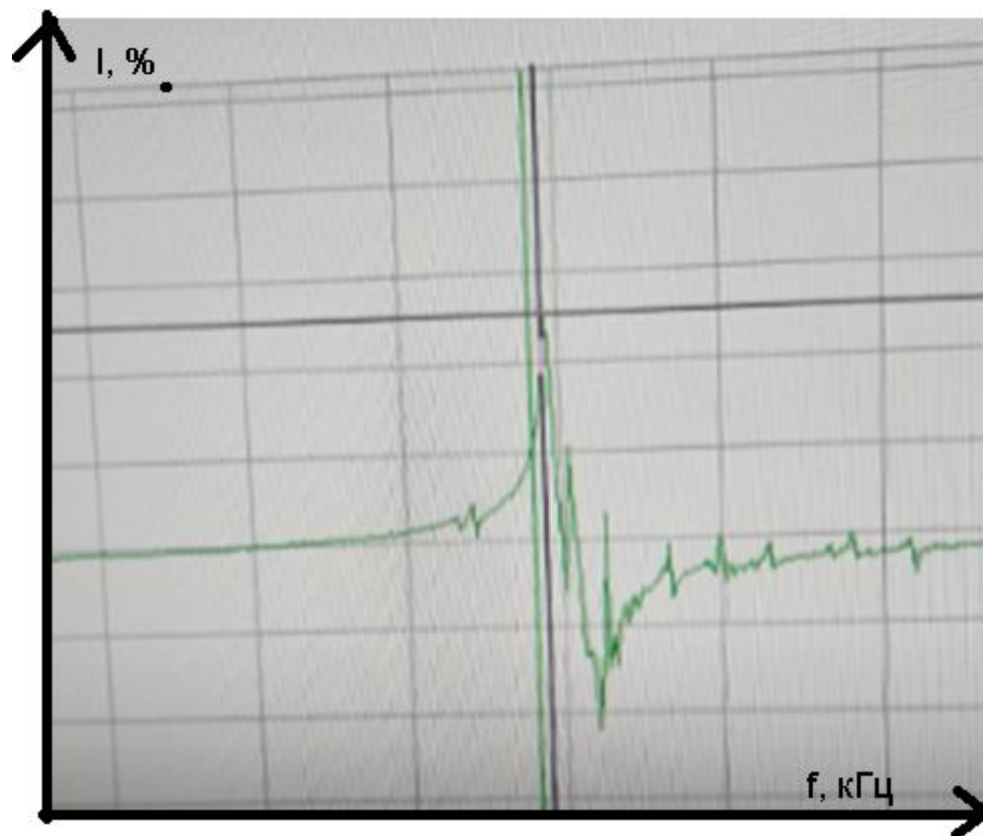
<b>t, мин</b>	<b><math>\Delta f</math>, кГц</b>	<b><math>\Delta f_{\text{ср}}</math>, кГц</b>	<b>v, [мкм/мин]</b>	<b>v<sub>ср</sub>, [мкм/мин]</b>
10	426,1	426,5	1,12	1,12
	426,8		1,12	
	426,5		1,11	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				+
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				-
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				-

Пластина до травления



Пластина после травления





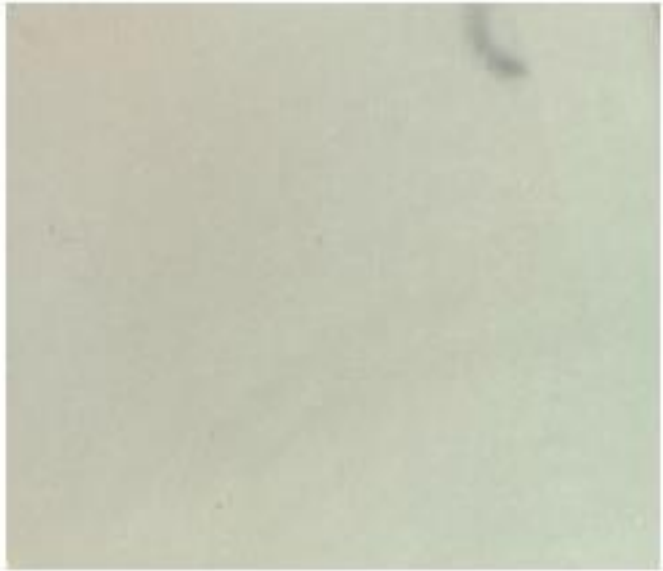

**Амплитудно-частотная  
характеристика пластины после  
применения травителей I группы**

Фтороводородная кислота 44%, Азотная  
кислота 65%, Перекись водорода 12% в  
объемном соотношении 1:1:1

**Значения скорости травления в растворе : Бромид Аммония 40%;  
Фтороводородная кислота 44%, в объёмном соотношении 3:1 при t=20 ° С**





<b>t, мин</b>	<b><math>\Delta f</math>, кГц</b>	<b><math>\Delta f_{\text{ср}}</math>, кГц</b>	<b><math>v</math>, [мкм/мин]</b>	<b><math>v_{\text{ср}}</math>, [мкм/мин]</b>
10	90,3	90,9	0,210	0,251
	93,4		0,283	
	89,1		0,261	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				<b>+</b>
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				<b>-</b>
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				<b>+</b>
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				<b>+</b>
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				<b>+</b>

Пластина до травления	Пластина после травления
	

**Значения скорости травления  
в растворе: Бромид Аммония 40%; Фтороводородная кислота 44%, в  
объёмном соотношении 3:1 при t=50 ° С**



<b>t, МИН</b>	<b><math>\Delta f</math>, кГц</b>	<b><math>\Delta f_{\text{ср}}</math>, кГц</b>	<b>v, [МКМ/МИН]</b>	<b>v<sub>ср</sub>, [МКМ/МИН]</b>
10	372,6	373,7	1,06	1,06
	373,0		1,07	
	372,5		1,06	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				+
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				-
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				+

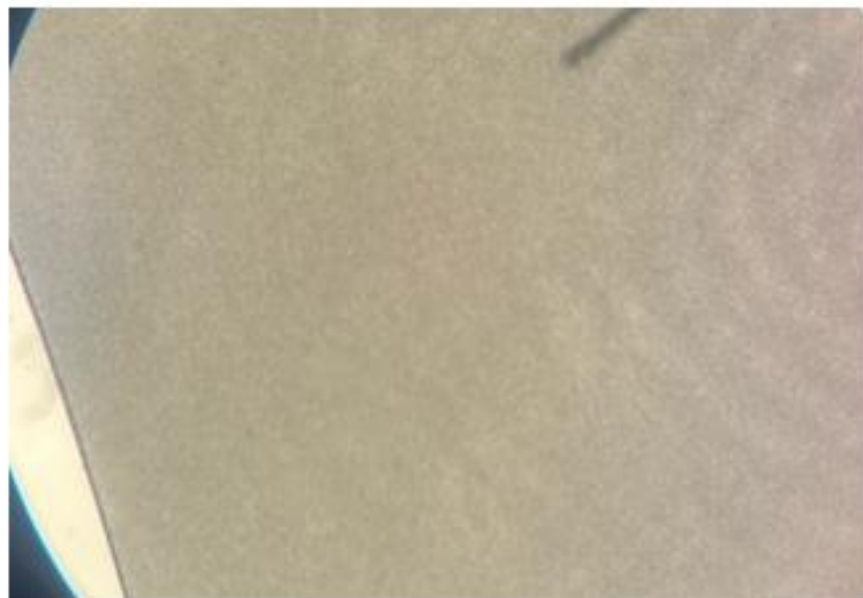
Пластина до травлення	Пластина после травления
	

**Значения скорости травления в растворе:  
 Бромид Аммония 40%; Фтороводородная кислота 44% в объёмном соотношении 1:3  
 при t=50 ° C**



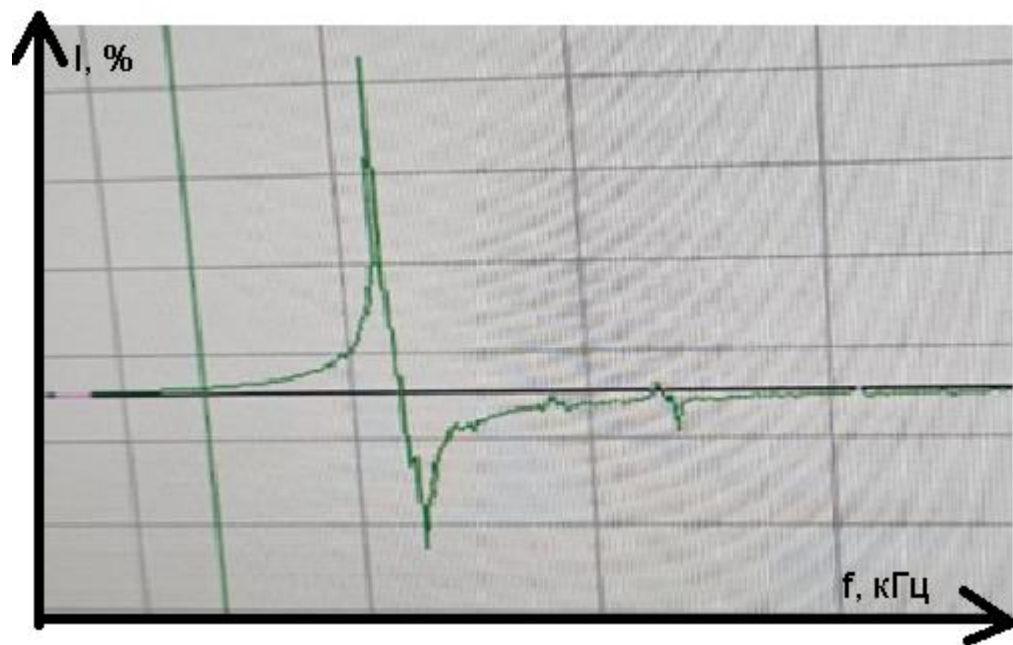
<b>t, мин</b>	<b><math>\Delta f</math>, кГц</b>	<b><math>\Delta f_{\text{ср}}</math>, кГц</b>	<b>v, [мкм/мин]</b>	<b>v<sub>ср</sub>, [мкм/мин]</b>
10	611,8	612	1,736	1,736
	610,4		1,733	
	613,8		1,741	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				+
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				+
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				+

Пластина до травления



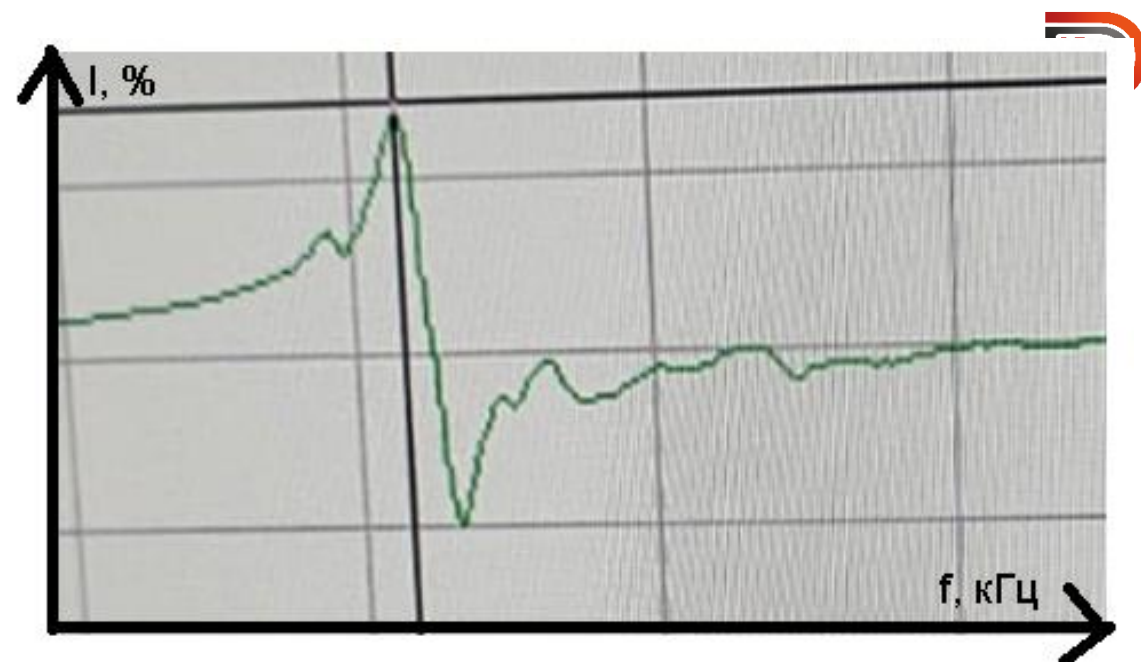
Пластина после травления





**Амплитудно-частотная характеристика пластины после применения травителей II группы**

Бромид Аммония 40%, Фтороводородная кислота 44%, в объёмном соотношении **1:3**



**Амплитудно-частотная характеристика пластины после применения травителей II группы**

Бромид Аммония 40%, Фтороводородная кислота 44%, в объёмном соотношении **3:1**

**Значения скорости травления в растворе:  
Уксусная кислота 70%, Фтороводородная кислота 44% в объёмном соотношении 2:1  
при  $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$**



$t$ , мин	$\Delta f$ , кГц	$\Delta f_{\text{ср}}$ , кГц	$v$ , [мкм/мин]	$v_{\text{ср}}$ , [мкм/мин]
10	48,9	52	0,130	0,137
	52,2		0,138	
	54,9		0,143	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				-
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				+
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				+

Пластина до травления



Пластина после травления



**Значения скорости травления в растворе:  
Уксусная кислота 70%, Фтороводородная кислота 44%  
в объёмном соотношении 2:1 при t=50 ° C**



<b>t, МИН</b>	<b><math>\Delta f</math>, кГц</b>	<b><math>\Delta f_{\text{ср}}</math>, кГц</b>	<b><math>v</math>, [МКМ/МИН]</b>	<b><math>v_{\text{ср}}</math>, [МКМ/МИН]</b>
10	77,2	76,6	0,241	0,238
	75,1		0,234	
	77,4		0,241	
<b>Травление должно занимать менее 10 мин</b>				+
<b>Скорость травления должна быть 0,5 мкм/мин</b>				-
<b>Травитель должен быть доступным, быть простым в использовании</b>				+
<b>Травитель не должен сильно разрушать поверхность пластины</b>				+
<b>Амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям</b>				-

Пластина до травления



Пластина после травления



# Выводы



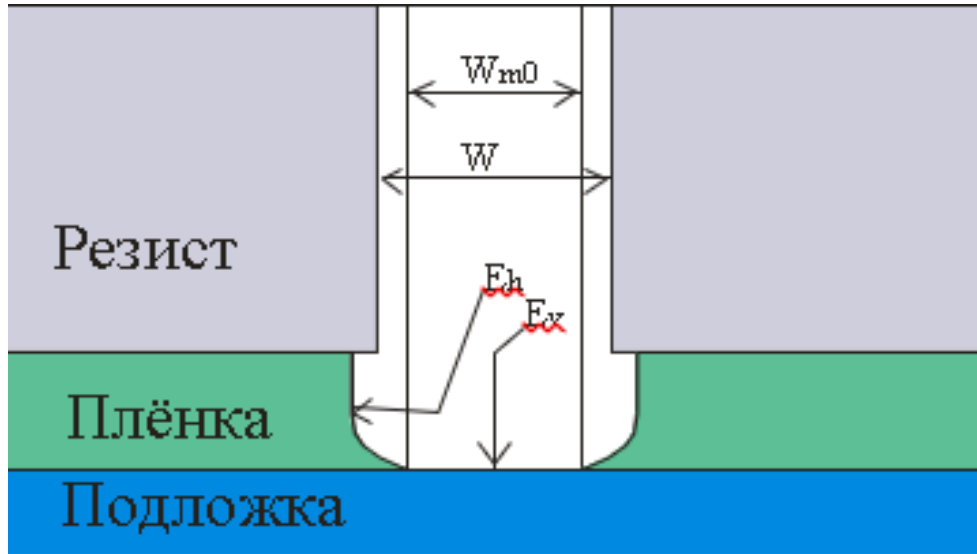
**1. Подбран состав раствора для химического травления пластин катангасита: бромид аммония 40%; фтороводородная кислота 44%, в объемном соотношении 1:3 при температуре 50 °С. Скорость травления в подобранном растворе составляет 1,7 мкм/мин, поверхность пластины сохранена, амплитудно-частотная характеристика соответствует требованиям**

**2. Использование травителей в состав которых входит азотная кислота нецелесообразно, так как смесь плавиковой и азотной кислоты разрушает поверхность пластины, приводя к значительному ухудшению амплитудно-частотной характеристики пластины**

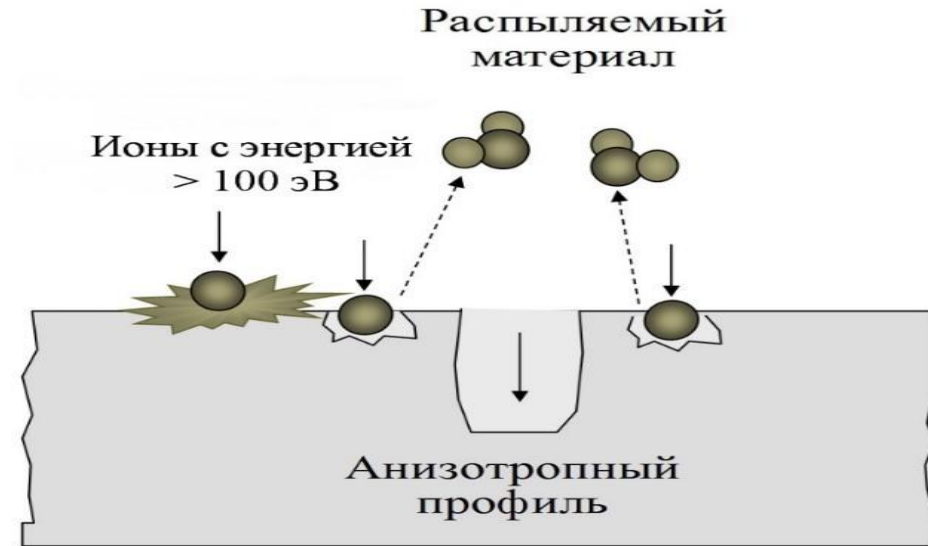


**Спасибо  
за внимание!**

# Другие виды травления



Профили структур в случае  
изотропного и анизотропного  
травления плазмохимического  
травления



Схематическое изображение  
процесса физического  
распыления

# Другие виды травления

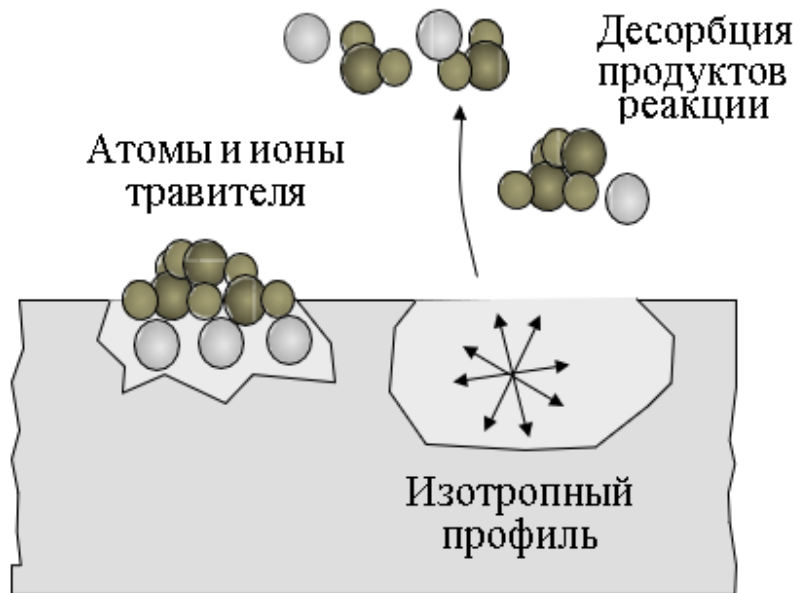


Схема химического  
(изотропного)  
плазменного  
травления

# I Группа

## HF+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



№	Состав травителя	Температура, °С
1	Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл; Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> ) 65%, 10 мл; Перекись водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 12%, 10 мл; С гальванопарой	20
2	Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл; Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> ) 65%, 10 мл; Перекись водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 12%, 10 мл; + никелевая проволока	20



3	<p><b>Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл;</b></p> <p><b>Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) 65%,10 мл;</b></p> <p><b>Перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 12%, 10 мл;</b></p> <p><b>+ проволока из ковара</b></p>	20
4	<p>Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл;</p> <p>Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) 65%,10 мл;</p> <p>Перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 12%, 10 мл;</p> <p>+ нихромовая проволока</p>	20



7	<b>Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл;</b> <b>Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) 65%,10 мл;</b> <b>Перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 12%, 10 мл</b>	20
10	Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл; Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> ) 65%,20 мл; Перекись водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 12% 20 мл	20

## II Группа HF+NH<sub>4</sub>Br



№	Состав травителя	Температура, °С
8	Бромид Аммония (NH <sub>4</sub> Br) 40%, Фтороводородная кислота (HF) 44%, в объёмном соотношении 3:1	20
11	Бромид Аммония (NH <sub>4</sub> Br) 40%, Фтороводородная кислота (HF) 44%, в объёмном соотношении 3:1	50
13	Бромид Аммония (NH <sub>4</sub> Br) 40%, Фтороводородная кислота (HF) 44%, в объёмном соотношении 1:3	20
14	Бромид Аммония (NH <sub>4</sub> Br) 40%, 5 мл; Фтороводородная кислота (HF) 44%, 15 мл; в объёмном соотношении 1:3	50

# III Группа HF + CH<sub>3</sub>COOH



№	Состав травителя	Температура, °С
9	Уксусная ледяная кислота (CH <sub>3</sub> COOH) 70%, 20 мл; Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл;	20
12	Уксусная ледяная кислота (CH <sub>3</sub> COOH) 70%, 20 мл; Фтороводородная кислота (HF) 44%, 10 мл;	50
15	Бромид Аммония (NH <sub>4</sub> Br) 40%, 5 мл; Фтороводородная кислота (HF) 44%, 15 мл;	50



**Пьезоэлектрический эффект** - это свойство кристаллов создавать электрические заряды на гранях при механическом воздействии и, наоборот, деформироваться под воздействием электрического поля.



**АЧХ** (измерители амплитудно-частотной характеристики)— это специализированные приборы, предназначенные для анализа зависимости коэффициента передачи системы от частоты входного сигнала. Эти устройства позволяют оценивать поведение электронных компонентов, фильтров, усилителей и других устройств в различных частотных диапазонах.

Основная задача измерителя АЧХ — построение графика, отображающего, как изменяется амплитуда выходного сигнала по отношению к входному при плавном изменении частоты



**Коэффициент электромеханической связи (КЭМС) — это характеристика пьезоэлектрика, которая описывает эффективность преобразования электрической энергии в механическую и обратно.**