水晶のエッチング形状の予測法と そのデバイス設計への応用[†]

植田 敏嗣*・幸坂 扶佐夫*・飯野 俊雄*・山崎 大輔*

Theory to Predict Etching Shapes in Quartz Crystal and Its Application to Design Devices

Toshitsugu UEDA*, Fusao KOHSAKA*, Toshio IINO* and Daisuke YAMAZAKI*

This paper describes the "micromachining" of quartz wafers by anisotropic etching of alpha-quartz. No previous systematic studies of the anisotropic etching of alpha-quartz have been reported, although such technology has been used to fabricate miniature quartz tuning fork resonators for wrist watches. Such micromachining technology differs from conventional planar integrated circuit processes in that its purpose is to produce three-dimensional devices.

The purpose of this investigation was to predict cross-sectional shapes of micromechanical devices made of quartz wafers using photolithography and anisotropic etching. The etching rates of quartz wafers with 21 different angles of cut were measured, and were interpolated using spline function in order to determine etching rate of all quartz crystal surface. As a result, the cross-sectional shapes of devices fabricated on wafers with any angle of cut could be predicted by applying Jaccodine's method.

Key Words: micromachining, tuning fork resonator, anisotropic etching, temperature sensor, quartz crystal

1. ま え が き

筆者らは、 α 水晶を異方性エッチングすることによって、歪ゲージ¹⁾、光偏向器^{2),3)}、高感度差圧センサ^{3),4)}、温度センサ⁵⁾⁻⁸⁾などの各種のマイクロメカニカル・デバイスを開発してきた。 α 水晶のマイクロ加

工技術は、すでに腕時計用の小形水晶音叉振動子の製作に広く利用されている⁹⁾。また、シリコンウエハを3次元的に加工するためのマイクロ加工技術も確立されている¹⁰⁾。しかし、このようなデバイスを製作するうえで必要な基礎データになる、 α 水晶やシリコンの異方性エッチングに関する系統だった報告はない。そのため、新たなデバイスを開発する際に、異方性エッチングによってそのデバイスを加工できるかどうかをあらかじめ予測することは困難であった。

このような問題を解決するために、21種類の異なる切り出し角をもつ水晶ウエハのエッチングレイトを測定した。その結果をスプライン関数で補間することにより、任意の切り出し角をもつウエハのエッチングレイトとウエハからデバイスを製作するときのデバイスの断面の形状とを予測することができるようになった。この結果を実際に試作したデバイスの断面形状と比較したところ、よく一致することを確かめることができた。

2. α 水晶のエッチング異方性

筆者らは、水晶のエッチング異方性を調べるために、Fig. 1(a), (b)に示すようなX軸、Y軸に関して回転した角度で切り出した水晶ウエハ(α 板と β 板)

(a) α plate cut parallel to the X Axis (b) β plate cut parallel to the Y Axis

Fig. 1 Orientation of quartz wafers

[†] 第25回計測自動制御学会学術講演会で発表(昭61・7)

* 横河電機(株) 武蔵野市中町 2-9-32

* Yokogawa Electric Corporation, Musashino

(Received December 29, 1986)

(Revised August 14, 1987)

と Z 板を用いた。α 水晶は P3₂21 (右水晶) の空間群¹¹⁾に属する三方晶系の単結晶であるため Z 軸 (光学軸) まわりに 120° おきに X 軸 (電気軸), Y 軸 (機械軸) が 3 本ずつある。したがって, X 軸まわり, Y 軸まわりの 2 系列のウェハから 6 本の晶帯のエッチングレイトがわかり, さらに後述するように, 任意の角度で切り出した水晶ウェハのマイクロ加工性を予測することができる。

Table 1 に, 実験に使用した 2 系列のウェハの種類を示す。Y 軸に関して回転した角度で切り出したウェハ (β 板) は, 結晶の対称性から X 軸が 2 回対称軸になるため, 回転角度の正負によるエッチングレイトが同一になる。しかし, β 板は X 軸に正負があるため 1 枚のウェハの表と裏でエッチングレイトは異なる。エッチング溶液として, (82±2)°C の重フッ化アンモニウム飽和水溶液を用いた。液中での反応式はつぎのようになる¹²⁾。

2.1 極小エッチングレイトをもつ面の推定

B. W. Batterman らの Ge のエッチングの研究か

Table 1 Angles of cut of quartz wafers used for experiment

Wafer name	Cut angle ϕ (°)	Miller index
α 1	75.1	0331
α 2	68.9	0221
α 3	61.9	0332
α 4	51.9	0111
α 5	40.5	0223
α 6	32.5	0112
α 7	22.9	0113
Z	0.0	0001
-α 7	-22.9	0113
-α 6	-32.4	0112
-α 5	-40.2	0223
-α 4	-51.9	0111
-α 3	-62.4	0332
-α 2	-69.7	0221
-α 1	-75.4	0331

Wafer name	Cut angle θ (°)	Miller index	
		+(1)	-(2)
β 1	77.2	4221	4221
β 2	65.6	2111	2111
β 3	55.7	4223	4223
β 4	47.7	2112	2112
β 5	36.3	2113	2113
β 6	28.8	2114	2114

(1) “+” corresponds to compression +face

(2) “-” corresponds to compression -face

ら, Ge の単結晶をエッチングしたときに生じる凹面状の結晶面は, 極小エッチングレイトをもつ面に囲まれて形成されていることが明らかになっている¹³⁾。そこで α 板と β 板の中で極小のエッチングレイトをもつ面を推定するために, Z 板上にエッチング溶液に不活性な金属マスクを X 軸, Y 軸方向にストライプ状に形成し, 水晶をエッチングしたときに生じる結晶面から, 極小エッチングレイトをもつ面を求めた。

厚さ 0.5 mm の Z 板をエッチングしたときの断面写真と, 断面写真から測定した結晶面の Z 面からの傾き角度を **Fig. 2** に示す。

2.2 α 板と β 板のエッチングレイト

Fig. 3, 4 は, **Table 1** に示したウェハによる実験結果を基にして, X, Y 軸まわりの結晶面のエッチングレイトの実験値を極座標表示して, 3 次のスプライン関数で補間したものである^{14), 15)}。ここで, 動径方向の長さはエッチングレイトを, 角度は Z 面 ($\phi=0^\circ$, $\theta=0^\circ$) から測定した結晶面の角度を表わす。結晶方位と測定点の関係を明らかにするために, エッチングレイトを測定した結晶面のステレオ投影図を **Fig. 5** に示す。

2.3 エッチングレイトの立体表示

前節の測定データをもとにして任意の方向のエッチングレイトを補間し, 同一晶帯に属する結晶面のエッ

Fig. 2 Cross sectional view of etched quartz wafer

Fig. 3 Polar diagram of normal etching rate of quartz wafer cut parallel to the X Axis, ϕ : angle from Z plate (along $\langle 100 \rangle$ zone axis)

Fig. 4 Polar diagram of normal etching rate of quartz wafer cut parallel to the Y Axis, θ : angle from Z plate (along $\langle 120 \rangle$ zone axis)

Fig. 5 Standard (0001) projection

エッチングレイトを求めると、水晶ウエハをストライプ状にエッチングしたときに生じる結晶面を予測することができる。以下に、その手順を示す。ここで緯度 θ 、経度 ϕ によって定められる水晶の結晶面のエッチングレイト $E(\theta, \phi)$ を、Fig. 6 のように極座標表示する。たとえば、 $\theta=0^\circ$ は Z 面 (ϕ によらない)、 $\theta=90^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ は +X 面を表わす。

- X 軸を晶帯軸とする結晶面のエッチングレイトを 3 次のスプライン関数で補間する (Fig. 3 参照)。
- 補間したスプライン関数を用いて、X 軸を晶帯軸とする結晶面のエッチングレイトの θ 方向の微分値 $\partial E(\theta, 0^\circ)/\partial \theta$ を計算する。
- Y 軸を晶帯軸とする結晶面のエッチングレイトとその θ 方向の微分値 $\partial E(\theta, 90^\circ)/\partial \theta$ を a と b の手順に従い計算する (Fig. 4 参照)。
- a ~ c で Fig. 5 のステレオ投影図の 6 本の座標軸上の結晶面のエッチングレイトとその θ 方

Fig. 6 Definition of direction angle θ, ϕ and etching rate $E(\theta, \phi)$

向の微分値が得られる。

- 以上で得られたエッチングレイトとその微分値を使って、つまり Z 軸まわりの 12 個のデータを使って、X 軸と Y 軸を晶帯軸とする結晶面のエッチングレイトの、 ϕ 方向の微分値 $\partial E(\theta, \phi)/\partial \phi$ と、 $\partial E(\theta, \phi)/\partial \theta$ の ϕ 方向の微分値 $\partial^2 E(\theta, \phi)/\partial \theta \partial \phi$ を計算する。
- $\theta(0 \sim 180^\circ)$ を 5° おき、 $\phi(0 \sim 360^\circ)$ を 30° おきに計算して得られた $E(\theta, \phi)$ 、 $\partial E(\theta, \phi)/\partial \theta$ 、 $\partial E(\theta, \phi)/\partial \phi$ 、 $\partial^2 E(\theta, \phi)/\partial \theta \partial \phi$ のデータをもとにして任意の方向の $E(\theta, \phi)$ を 2 次元の 3 次スプライン関数¹⁴⁾で 1° おきに補間する。
- f より得られたすべての方向のエッチングレイトに陰影をつけて 3 次元表示する。
- エッチングしたときの断面形状を予測するため 3 次元表示したエッチングレイトの立体の中心を通る平面で切断した切断面を計算する。この切断面はその晶帯軸に属する結晶面のエッチングレイトを表わし、極プロットと呼ばれる。前述の Fig. 3, 4 はそれぞれ X 軸、Y 軸を晶帯軸とする極プロットに相当する。
- h で求めた極プロットから水晶をエッチングしたときの結晶面を Jaccodine の方法で予測する。

Fig. 3, 4 に示した実験データから上述のような方法で計算した、水晶のすべての方向の結晶面のエッチングレイトの大きさを立体的に極座標表示して、全体に陰影をつけたものを Fig. 7 に示す。座標の中心から立体表面までの長さがエッチングレイトの大きさを、方向が結晶面の法線方向を示している。

2.4 エッチング断面の予測

各結晶方位におけるエッチングレイトから結晶のエッチング形状を予想しようとする試みとして、F. C. Frank は結晶の溶解軌跡を求める方法を提案している¹⁶⁾。また R. J. Jaccodine は、Wulff の理論 $\int (\text{etching rate}) dA = \text{minimum}$ の条件から直接最終エッチング形状を予想している¹⁷⁾。これは、 γ プロットと呼ばれる表面自由エネルギーからの類推である。これら

の理論は、双対の関係にあり¹⁸⁾、B. W. Batterman の Ge 単結晶のエッチング実験¹⁹⁾ともよく合致する。

この考え方を水晶マイクロメカニカル・デバイスの加工に適用すれば、任意の方向に切り出したウエハのエッチングレートとデバイスの断面形状を予測すると

Fig. 7 Three dimensional representation of etching rate

Fig. 8 Polar diagram of normal etching rate, θ' : angle from $-\alpha 5$ plate (along $\langle 364 \rangle$ zone axis)

Fig. 9 Estimated (left) and experimented (right) cross sectional view of quartz wafers

とができる。ここで温度計用の振動子¹⁰⁾を製作するために使用した $-\alpha 5$ 板を例にとって考えてみる。

$-\alpha 5$ 板 (0223 面) と X 板 (2 $\bar{1}$ 10 面) の交線を晶帯軸 [364] (Y' 軸) とする結晶面のエッチングレイトを Fig. 7 のエッチング立体から切り出すと、Fig. 8 のような極プロットが得られる。ここでウエハのエッチングレイトは $\theta' = 0^\circ$ の方向の動径の長さで表わされ、デバイスの断面に現れる結晶面は同図のエッチングレイトの極小値をとる方向の結晶面となる。 $-\alpha 6$ 板と $-\alpha 5$ 板に対しては Y' 軸に平行な、 $\beta 6$ 板と $\beta 5$ 板に対しては X' 軸に平行なストライプ状の金属薄膜をマスクとしてエッチングしたときの断面形状について考察した。その考察の結果と実験の結果を Fig. 9 に示す。よく断面形状が予測できていることがわかる。

3. 各種デバイス製作への応用

Z 板を用いて製作した各種のデバイスは、単純な断面形状をもつために機械的な強度が高く、Fig. 8 からわかるように Z 軸方向のエッチングレイトが高いので加工に要する時間が短くてすむ。また Z 軸に直交する方向のエッチングレイトが低いのでオーバーエッチングが少なく寸法精度が高いという特長をもつ。以下に実際に試作したデバイスについて述べる。

Fig. 10 に周波数出力型的水晶歪ゲージ¹¹⁾を示す。複合音叉振動子の両端にかかる軸力によって振動子の共振周波数が変化することを利用したセンサである。Z 板と同等のエッチング特性をもつ、 $\phi = -1.5^\circ$ 付近の角度で切り出したウエハを使用しているため、エッチングによる加工が容易であり、常温付近で 1 次周波数温度係数 (TCF) を零とすることができる。また振動子を Fig. 10 のように配置することにより、表面に電極のパターンを形成するだけで、水晶のもつ圧電性を利用して容易に電氣的に励振できる。

Fig. 10 Quartz strain gauge

電磁オシログラフ用のガルバノメータを Z 板上に一体構造で作りこんだ光偏向器³⁾の構造とねじれバネ部の断面写真を Fig. 11 に示す。ねじれバネが Y 軸に平行になるように配置したので、Fig. 4 から推測できるように、オーバエッチングが少なく高いアスペクト比をもつ加工が可能である。

赤外線ガス分析計で使用するための高感度差圧センサ³⁾を Fig. 12 に示す。Z 板が Z 軸に関して 3 回対称性をもつため、六角形のダイヤモンドを採用した。ダイヤモンドをエッチング加工した端面がすべて ±X 面になるため寸法精度がよく、対称性が良い差動ダイヤモンドを得ることができた。

Z 板以外の角度で切り出したウェハを用いたデバイスとして、Fig. 13 に示す温度センサ用の音叉振動子³⁾がある。マイクロ加工技術により製作するためには、TCF が大きくしかもウェハの厚さ方向のエッチングレートが十分大きくなければならない。また、寸法精度を保つためにオーバエッチングはできるだけ小さいほうがよく、振動子の側面は単純な形状で左右対称に近いほうがよい。 $\phi = -40.23^\circ$ の角度で切り出した α 板を使用して、振動梁が Y' 軸に平行になるよ

Fig. 11 Quartz galvanometer (left) and cross-sectional view of its torsional spring (right)

Fig. 12 High sensitivity differential pressure sensor

Fig. 13 Quartz temperature sensor

うに振動子を配置した。この振動子の 1 次 TCF は常温付近で約 -50 ppm/K であり、Fig. 9 に示したように対称性のよい断面形状をもつ。

4. む す び

マイクロ加工技術により、各種の水晶マイクロメカニカル・デバイスを製作する場合の加工の条件を明らかにすることができた。本研究の成果はここにあげた例にとどまらず、マイクロ加工により水晶振動子や機能デバイスを製作する場合の基礎データとして広く活用できるものである。また、この手法は他の単結晶でマイクロメカニカル・デバイスを製作する際にも有益である。

なお、本論文を完成する機会を与えていただいた横河電機(株)技術開発部門田村久部門長、技術開発部門原田謹爾部長、研究開発 1 部山本真人部長、いろいろの助言をいただいた信州大学中沢光男助教授に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) T. Ueda, F. Kohsaka and E. Ogita: Precision Force Transducers Using Mechanical Resonators, Measurement, 3-2, 89/94 (1985)
- 2) 植田, 幸坂: 水晶光偏向子, 第 20 回 SICE 学術講演会予稿集, 657/658 (1981)
- 3) T. Ueda, F. Kohsaka, D. Yamazaki and T. Iino: Quartz Crystal Micromechanical Devices, Digest of Technical Papers, Transducer '85, 113/116 (1985)
- 4) 植田, 幸坂, 杉原, 山崎: 赤外線ガス分析計用水晶マイクロフォン, 第 23 回 SICE 学術講演会予稿集, 611/612 (1984)
- 5) 植田, 幸坂, 飯野: 水晶温度計(1)-水晶振動子の基本特性, 第 24 回 SICE 学術講演会予稿集, 659/660 (1985)
- 6) 植田, 幸坂, 飯野: 水晶温度計(2)-水晶温度センサの低温での特性, 第 24 回 SICE 学術講演会予稿集, 661/662 (1985)
- 7) 植田, 幸坂, 飯野, 山崎: 水晶温度計(3)-広範囲温度計プローブ, 第 25 回 SICE 学術講演会予稿集, 109/110 (1986)

- 8) T. Ueda, F. Kohsaka, T. Iino and D. Yamazaki: Temperature Sensor Using Quartz Tuning Fork Resonator, Proc. of the 40th Annual Symposium on Frequency Control, 224/229 (1986)
- 9) J. H. Staudte: Subminiature Quartz Tuning Fork Resonator, Proc. of the 27th Annual Symposium on Frequency Control, 50/54 (1973)
- 10) H. C. Nathanson: Special Issue on 3-D Semiconductor Device Structures, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-25**-10, 1177/1203 (1978)
- 11) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England (1952)
- 12) 吉村, 滝: HF および NH_4HF_2 溶液による水晶のエッチング速度, 山梨大学工学部研究報告, **31**, 154/162(1980)
- 13) B. W. Batterman: Hillocks, Pits, and Etch Rate in Germanium Crystals, J. of Applied Physics, **28**-11, 1236/1241 (1957)
- 14) 桜井 明: スプライン関数入門, 東京電機大学出版局 (1981)
- 15) 市田, 吉本: スプライン関数とその応用, 教育出版(1979)
- 16) F. C. Frank and M. B. Ives: Orientation-Dependent Dissolution of Germanium, J. of Applied Physics, **31**-11, 1996/1999 (1960)
- 17) R. J. Jaccodine: Use of Modified Free Energy Theorems to Predict Equilibrium Growing and Etching Shapes, J. of Applied Physics, **33**-8, 2643/2647 (1962)
- 18) 大川章哉: 結晶成長 (第3版), p. 172, 裳華房 (1982)