

# 石英湿法腐蚀及谐振器制作工艺研究

龙雪松

(北京邮电大学 电子工程学院,北京 100080)

**摘要:**随着石英谐振器向小型化、高频化发展,其尺寸越来越小,因此,低成本的谐振器精准制造工艺尤为重要。该文对石英晶片进行腐蚀实验以确定精准制造矩形谐振器的最佳工艺条件,研究了温度对金属保护层完整性的影响,以及腐蚀时间对石英表面粗糙度的影响。腐蚀速率稳定且适中,有利于谐振器的精准制造。设计了石英谐振器工艺流程,得到质量较好的超薄矩形 AT 切高频石英谐振器。分析其尺寸误差产生的原因,并总结了一套精度较好的湿法腐蚀工艺,有望采用低成本手段使矩形谐振器的厚度小于  $10\ \mu\text{m}$ 。

**关键词:**AT 切石英;湿法腐蚀;制作工艺

**中图分类号:**TN384;TN305.2 **文献标识码:**A

## Wet Etching of Quartz and Manufacturing Process of Resonator

LONG Xuesong

(School of Electronic Engineering, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Miniaturization and high-frequency quartz resonators are being developed, with increasingly smaller sizes. Therefore, it is very important to develop a low-cost precision manufacturing process for quartz resonators. Etching experiments on quartz wafers were conducted to determine the optimal process conditions for precise manufacturing of rectangular resonators. The effects of temperature on the integrity of the metal protective layer and of etching time on the surface roughness of quartz were studied. The corrosion rate was stable and moderate, which was conducive to the precise manufacturing of the resonator. The process flow of the quartz resonator was designed to obtain an ultra-thin rectangular AT-cut high-frequency quartz resonator with good quality. The causes of the error were analyzed, and a set of wet etching process with good precision was summarized. It is expected that the thickness of the rectangular resonator will be reduced to  $10\ \mu\text{m}$  or less using low-cost means.

**Key words:** AT-cut quartz; wet etching; manufacturing process

## 0 引言

石英谐振器是频率控制器件(振荡器、窄带滤波器等)的核心元件。当外加交流电信号频率等于石英的固有频率时,石英因压电效应产生谐振现象,从而起到筛选电信号的作用。同时,石英还具有良好的温度特性,AT 切石英更是具有零温度系数的特点,故常用于制作高频谐振器。制作 AT 切石英谐振器最常用的办法是湿法腐蚀法<sup>[1-2]</sup>。虽然其他方法也可以克服石英各向异性带来的问题<sup>[3]</sup>,但出于成本原因,湿法腐蚀仍然是工业上腐蚀石英的主流方式。石英谐振器的表面形貌质量对其性能影响很大<sup>[4]</sup>,因此,在制作谐振器前需要进行石英晶片腐蚀实验,并探究谐振器制作的最佳工艺条

件。本文设计了一种低成本、高精度的 AT 切矩形石英谐振器制造工艺。

## 1 石英晶片湿法腐蚀实验

### 1.1 腐蚀方法及其原理

著名学者 F. M. ERNSBERGER 提出了双悬挂键刻蚀理论,通过结合不同晶面上石英硅氧键空间特征与晶面刻蚀速率解释各向异性。其理论指出,只有当晶面包含的二氧化硅四面体原子团的中心硅原子的 4 个硅氧键有 2 个为悬挂键(即硅氧键上无氧原子)时,该晶面才会被氢氟酸刻蚀。石英的化学腐蚀机理是石英表面硅氧键断裂,吸附在石英表面的阳子改变了表面硅原子的核外电子分布,从而使表面易在水溶液中形成氢氧离子团,并被  $\text{F}^-$

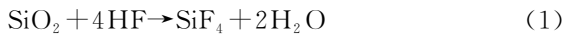
收稿日期:2023-12-28

作者简介:龙雪松(1995-),男(苗族),湖南省湘西土家族苗族自治州人,硕士生。

和  $\text{HF}_2^-$  取代,使得 1 个硅原子可以配位 6 个氟原子,最终使硅原子脱离表面生成  $\text{SiF}_6^{2-}$ 。阳离子在反应过程中主要起到催化剂的作用<sup>[5-6]</sup>。

### 1.2 腐蚀液的选择

本文采用  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  腐蚀液,其腐蚀第一步反应方程式为



一般情况下  $\text{SiF}_4$  为气体,在有  $\text{HF}$  的溶液中很快与之生成络合物:



石英的化学性质较稳定,只溶于有氟离子的溶液中。现在常用的腐蚀液有  $\text{HF}$ ,  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{HF} + \text{KF}$  等。 $\text{HF}$  有很强的钻蚀性,容易破坏金属掩膜,甚至导致金属掩膜脱落,因此难以使用  $\text{HF}$  溶液加工垂直度高的石英凹槽。 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  相对于  $\text{HF}$  具有缓冲性,不易破坏金属膜,缺点是腐蚀速率慢。 $\text{HF} + \text{KF}$  溶液的缺点是在腐蚀过程中石英表面会被不溶物覆盖。 $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  溶液中因加入了  $\text{NH}_4\text{F}$  作为缓冲剂,故金属掩膜不易被破坏,延长了金属掩膜在溶液中的抗腐蚀时间,且此溶液速率适中。本文采用  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} +$  去离子水作为腐蚀液<sup>[7]</sup>。

### 1.3 腐蚀温度

温度对石英腐蚀的速率影响很大,腐蚀速率随着温度的增加而增大,但不是呈简单的线性关系。很多文献指出,当低于  $70^\circ\text{C}$  时,腐蚀速率随温度升高有较快增长;当高于  $70^\circ\text{C}$  时,温度的增加对反应速率的提升影响不明显。其原因是在低温段时,温度是影响湿法腐蚀的主要因素,温度升高会加快溶液中分子的扩散速度,使得  $\text{F}^-$  可以与石英表面充分接触,温度还可以提供化学反应需要的热量,加速反应进行。当超过一定温度后,受限于反应物浓度等条件限制,温度已不再是影响反应速率的主导因素<sup>[8]</sup>。

温度低时进行腐蚀,石英表面的金属掩膜不易被破坏,但其腐蚀速率较慢。温度高时进行腐蚀,金属掩膜易被破坏,钻蚀现象严重。金属保护膜的边缘如果不完整,则无法精准地控制谐振器的尺寸。图 1 为脱落的金属保护膜。由图可见,金属膜边缘脱落严重,金属膜边缘不整齐,不利于控制谐振器的尺寸,金属膜内部出现黑点,黑点区域石英无金属保护,石英会被腐蚀。

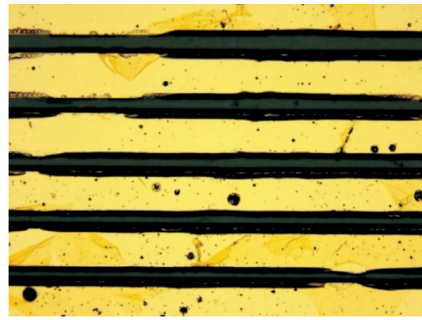


图 1 脱落的金属保护膜

对金属保护膜在不同温度下脱落的时间进行实验,以观察脱落时间点。图 2 为腐蚀 100 min 后完好的金属保护膜。由图可见,金属膜的边缘与内部均完好,金属膜边缘呈直线,可得到整齐的谐振器外形;金属膜内部完好,很好地保护了石英。经大量试验后,最终采用  $65^\circ\text{C}$  条件下腐蚀,保护膜能在 100 min 内保护晶片不受腐蚀液影响,且金属保护膜边缘不受钻蚀破坏。



图 2 腐蚀 100 min 后完好的金属保护膜

### 1.4 腐蚀速率

石英腐蚀的表面粗糙度与腐蚀时间有关,时间越长,粗糙度越大<sup>[9]</sup>,如图 3-5 所示。由图可见,在制造工艺中应尽可能取大的腐蚀速率,减少腐蚀时间。



图 3 腐蚀 20 min 的石英表面

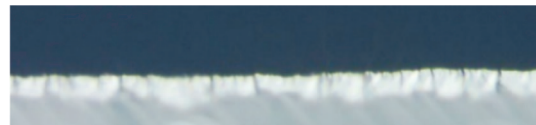


图 4 腐蚀 40 min 的石英表面

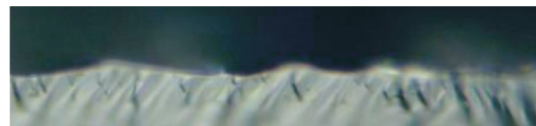


图 5 腐蚀 60 min 的石英表面

文献[10]指出,石英最大腐蚀时间为腐蚀速率开始变慢的时间点,此时停止腐蚀,可得到最佳腐蚀时间。因此,在加工前需要预先进行晶片腐蚀实验,得到腐蚀时间与腐蚀深度的关系图如图6所示。由图可见,腐蚀速率在55 min前保持稳定,而只有稳定的腐蚀速率才能精准地制造谐振器厚度。

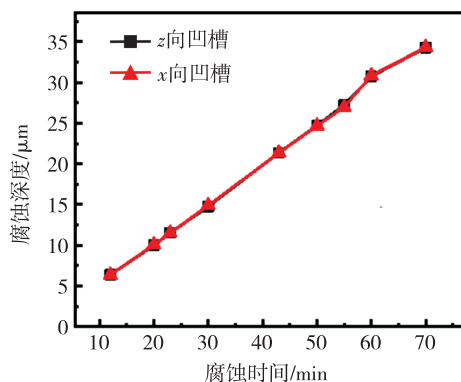


图6 腐蚀时间与腐蚀深度关系图

## 2 谐振器工艺过程

图7为石英谐振器的制造工艺流程。

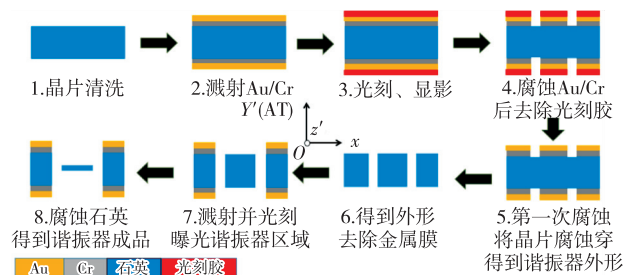


图7 石英谐振器制造工艺流程

### 2.1 晶片清洗

晶片在加工过程中会在表面留下细小颗粒,在运输中也可能受到污染,所以必须对其进行清洗,否则晶片表面的凸起会影响金属保护膜的黏附力,使保护膜的耐腐蚀性变差<sup>[11-12]</sup>。

采用浓硫酸、双氧水、氢氟酸、氟化铵等清洗晶片,具体步骤如下:

1) 将晶片置于浓硫酸:双氧水为3:1(体积比)混合溶液中,并放置于150℃烘胶台上煮沸15 min。此步骤是氧化剂清洗,目的是去除晶片上的颗粒、金属离子。待加热完成后再用去离子水冲洗,并用氮气吹干。

2) 将石英置于氢氟酸:氟化铵:去离子水为50 mL:23 g:8 mL的混合溶液中腐蚀30 s。此步骤主要是去除石英表面的破坏层。破坏层是石英

在外界暴露中可能出现部分晶格受损的地方。

3) 将晶片放置于培养皿内,并置于150℃烘胶台上加热1 h,使晶片脱水烘干。

图8、9为清洗前后的对比图。

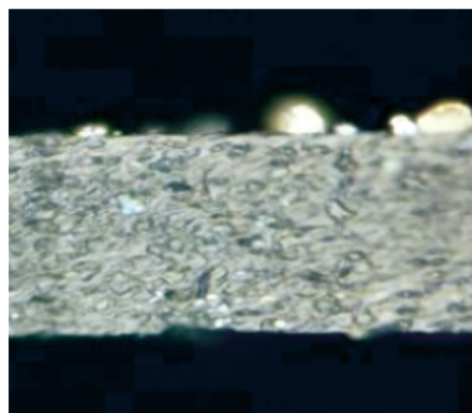


图8 清洗前

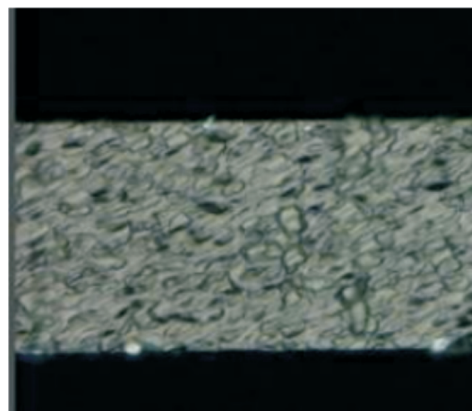


图9 清洗后

### 2.2 溅射金属保护层

金属保护层是石英制造流程是否成功的关键。影响金属保护层质量的因素很多,如金属材料、金属层沉积方法、石英片的表面清洁度,还有一个较重要的因素是溅射机器的具体参数(如金属层厚度、溅射时加热的温度、溅射的功率、真空度)。

氢氟酸具有极强的腐蚀性,一般的材料无法抵御其腐蚀性。金具有稳定的化学性质,可以作为石英腐蚀过程中的保护材料。但是金不能牢固地附着在石英晶片上,故需要在石英晶片和金之间镀上另一种金属,这种金属可以防止金从晶片上脱落。一般选用铬或镍等黏附性较好的材料来提高金属层的黏附性。本实验选用铬/金的组合作为腐蚀试验的保护层,但铬的厚度不宜过厚,因为铬无法抵御腐蚀液的腐蚀,太厚的铬会加重钻蚀现象,导致金属保护层边缘不整齐。



### 2.3 光刻

双面光刻是制造石英谐振器过程中的重要步骤,本文制作谐振器时采用光刻-腐蚀-再光刻-再腐蚀。第一次腐蚀后会出现凹槽结构,导致第二次光刻板在晶片的某些区域无法紧贴,这个时候光刻可能会对掩模版遮住的部分曝光。本文经过多次实验,总结了石英腐蚀后结构与版图设计的误差规律,进而调整版图设计。

### 2.4 湿法腐蚀

湿法腐蚀成本低,适用于大规模生产<sup>[13]</sup>,是工业上生产石英谐振器的常用方法。本文选用氢氟酸、氟化氢混合溶液作为腐蚀液。将石英晶片放在专用腐蚀器具中,并在65℃水浴条件下腐蚀一定时间。腐蚀结束后,去除掉石英晶片的光刻胶,再将石英晶片置于丙酮溶液中,在70℃水浴条件下煮沸15 min。在实验过程中,为了让腐蚀液与晶片充分接触,需要在腐蚀时进行适量搅拌。图10为腐蚀后晶片截面图。由图可见,晶片较平整。图11为经过两次腐蚀后得到的谐振器外形。

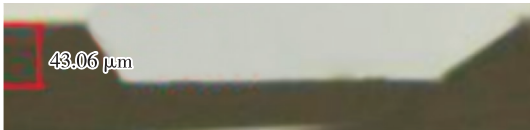


图10 500倍放大倍数下晶片截面图

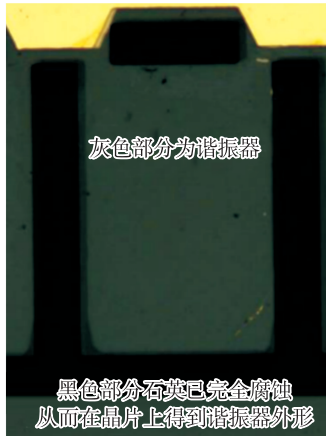


图11 经过两次腐蚀后得到的谐振器外形

### 2.5 镀电极

石英谐振器需要溅射金属材料作为电极。本文采用传统的先镀金属膜,再光刻电极图案,最后腐蚀出电极形状。电极的厚度直接关系到非谐波模的抑制,且决定了谐振器的等效电路参数。一般作为石英谐振器电极的材料应满足低电阻率、不易在空气中发生氧化及不易在石英中扩散。金能够

满足以上条件,故本文选择金作为电极材料。

## 3 实验结果

本文石英谐振器成品如图12、13所示。



图12 谐振器成品俯视图及电极图案



图13 谐振器成品侧视图

本文谐振器与同类型量产产品的表面粗糙度对比图,如图14、15所示。

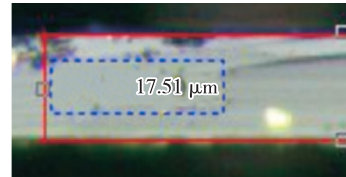


图14 光学显微镜下实验室生产的谐振器厚度测量结果



图15 市面上量产的石英谐振器样品

本文制作的谐振器设计厚度为18 μm,厚度误差仅为0.5 μm。表面粗糙度有提升空间。

## 4 结束语

为了进一步提高尺寸精度,应得到更精确的腐蚀深度与时间的关系,提高腐蚀速率精确位数。

成品出现部分微小突起的主要原因是采用“先腐蚀谐振器外形,后腐蚀至设计厚度”的工艺顺序。因为湿法腐蚀法中金属保护膜钻蚀现象无法避免,所以第一次腐蚀后金属膜边缘下的石英会发生微腐蚀而产生误差。经过第二次腐蚀后,误差将被放大,导致产品表面粗糙度微降。

为了降低粗糙度,应将图7工艺流程中的第4、

5步与第7、8步进行交换,即“先腐蚀一个凹槽至设计厚度,后腐蚀谐振器外形”,此法能够减少金属膜在腐蚀液中的时间。先腐蚀凹槽,能够在凹槽里制造一个超薄谐振器,凹槽起到保护作用,有望将厚度降至 $10\ \mu\text{m}$ 以下,提高谐振器基频。

#### 参考文献:

- [1] TELLIERC R, LEBLOIS T G. In frequency control symposium[C]//Salt Lake City, USA; Proceedings of the 1993 IEEE International, 1993: 397-406.
  - [2] IWATA H. Multistage chemical etching for high-precision frequency adjustment in ultrahigh-frequency fundamental quartz resonators[J]. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2005, 52(9): 1435-1442.
  - [3] HAN C, LI C, ZHAO Y L, et al. Research on a micro-processing technology for fabricating complex structures in single-crystal quartz[J]. Micromachines, 2020, 11(3): 337.
  - [4] 凌容健. 石英晶片表面粗糙度对谐振器性能影响的研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
  - [5] 张辉. 石英各向异性湿法刻蚀机理及工艺模型研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
  - [6] 张照云. 添加剂对石英单晶刻蚀特性的影响机理及应用研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.
  - [7] 王浩旭, 谢立强, 吴学忠, 等. 石英湿法腐蚀及侧壁晶棱修平工艺研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(12): 1713-1716.
  - [8] 陆旺. 新型小型化石英振子设计与实现[D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
  - [9] 张照云. Z切石英在氟化氢铵溶液中的腐蚀特性[J]. 中国惯性技术学报, 2017, 25(2): 256-264.
  - [10] 张会勇. 腐蚀工艺在石英晶体谐振器生产过程中的应用[J]. 科技与创新, 2015(8): 157-160.
  - [11] 林丙涛. ST-石英的湿法腐蚀工艺研究[J]. 压电与声光, 2014, 36(5): 779-781.
  - [12] 白鹏虞. 石英晶片多片旋转式清洗设备的设计与研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2020.
  - [13] 张伟锋. 石英 MEMS 传感器湿法刻蚀工艺及设备制造技术研究[J]. 电子工业专用设备, 2020, 2: 29-33.
- Research on quartz wet etching and flatting process of sidewall arris[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2009, 22(12): 1713-1716.
- ZHANG Zhaoyun. Z-cut quartz etching properties of ammonium bifluoride solution[J]. Journal of Chinese Inertial Technology, 2017, 25(2): 256-264.
- ZHANG Huiyong. Etching process used in quartz crystal resonator production process[J]. Science and Technology & Innovation, 2015(8): 157-160.
- LIN Bingtao. Study on wet etching process of ST-cut quartz[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(5): 779-781.
- ZHANG Weifeng. Research on wet etching process and equipment manufacturing technology of quartz MEMS sensor[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2020, 2: 29-33.