

文章编号 1004-924X(2012)02-0352-08

各向异性湿法刻蚀 z 切石英后结构侧壁形貌的预测

谢立强^{1*}, 邢建春¹, 王浩旭², 董培涛², 吴学忠²

(1. 解放军理工大学 工程兵工程学院, 江苏 南京 210007;

2. 国防科技大学 机电工程与自动化学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 基于石英晶体各晶面的湿法刻蚀速率, 研究了石英微结构侧壁形貌的预测方法, 讨论了各向异性湿法刻蚀石英的规律。首先, 总结了石英各主要晶面的相对刻蚀速率, 分别绘制了 x 、 y 族刻蚀速率矢量图。然后, 在掩模层的边缘处, 通过绘制相应的晶面刻蚀速率矢量图, 得到各速率矢量的晶面线, 晶面线所围成的最小轮廓即是石英微结构的刻蚀形貌。最后, 利用该方法预测了 x 向和 y 向石英梁的侧壁形貌。在 70 °C 的氢氟酸和氟化铵混合溶液内刻蚀 5 h, 制作了厚度均为 500 μm 的 x 向和 y 向两种石英微梁。结果显示, y 向梁的 $-x$ 向侧壁有一均匀整齐的晶棱, 棱高 210 μm , 而 $+x$ 向侧壁平滑。 x 向梁的侧壁均有晶棱, $+y$ 向晶棱较大, 棱高为 450 μm , $-y$ 向晶棱棱高为 240 μm 。所制作梁的侧壁形貌与预测结论基本吻合, 验证了预测方法的正确性。基于该方法可在石英微结构的设计阶段, 通过引入工艺因素对微结构进行优化。

关键词: z 切石英; 微结构; 各向异性湿法刻蚀; 形貌预测

中图分类号: TN305.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20122002.0352

Forecast of structure sidewall profiles for z -cut quartz after anisotropic wet etching

XIE Li-qiang^{1*}, XING Jian-chun¹, WANG Hao-xu², DONG Pei-tao², WU Xue-zhong²

(1. *Engineering Institute of Engineering Corps, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China*; 2. *College of Mechatronics Engineering and Automation, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

* *Corresponding author, E-mail: nudtxie@yahoo.com.cn*

Abstract: In order to characterize the anisotropic wet etching rule of quartz crystals, a method to forecast the sidewall profiles of quartz microstructures was studied based on wet etching rates of quartz crystal planes. First, etching rates of quartz crystal planes were summarized and the etching rate vector graphs of crystal planes were plotted for x and y groups. Then, the plane lines denoting their crystal planes were obtained by plotting etching rate vector graphs at each edge of a mask, and the etching shape was the minimum profile enclosed by plane lines. Finally, sidewall profiles of quartz beams at x and y directions were forecasted according to this method. An x direction quartz micro-beam and a y direction quartz micro-beam with a thickness of 500

收稿日期: 2011-08-29; 修订日期: 2011-10-27.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51005240); 中国博士后科学基金资助项目 (No. 20090461481)

μm were fabricated after 5 h wet etching process in a mixture of hydrofluoric acid and ammonium fluoride at $70\text{ }^\circ\text{C}$. Experimental results indicate that $-x$ sidewall of the y direction micro-beam presents a crystal facet with a height of $210\ \mu\text{m}$ and $+x$ sidewall is smooth; and crystal facets with the height of $450\ \mu\text{m}$ and $240\ \mu\text{m}$ appear on $\pm y$ sidewalls of x direction micro-beam respectively. These sidewall profiles of the beams are in agreement with the analysis results, which validates the forecasting method of wet etching profile. Results demonstrate that the quartz micromachined structure can be optimized by introducing fabrication processes based on the proposed method in designed steps.

Key words: z -cut quartz; micro structure; anisotropic wet etching; profile forecasting

1 引言

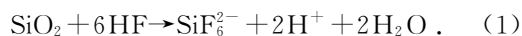
微机电系统 (Microelectronic Mechanical Systems, MEMS) 制造技术是 MEMS 器件设计和实现的基础,也是 MEMS 技术区别于其他技术的特色之处。因此,开展工艺技术的基础研究是 MEMS 领域最重要的研究内容之一。MEMS 技术源自于半导体制造工艺,硅以其力学性能好、制造工艺成熟等优势,作为 MEMS 领域内最重要的基底材料获得了很大的发展。石英具有压电效应,较好的力学性能和温度稳定性,因此石英逐渐成为 MEMS 技术中另一种常用的基底材料^[1]。目前,石英微结构的制造技术主要以各向异性湿法刻蚀工艺为主。由于硅晶体结构简单,晶面平整,硅的各向异性湿法刻蚀工艺较成熟^[2-3]。相对而言,石英的晶体结构较复杂,目前还没有一个权威的数据来表征其湿法刻蚀规律。MEMS 领域一个较权威的仿真软件 CoventorWare 目前已经实现了硅的湿法刻蚀工艺仿真,但还不能实现石英的湿法刻蚀工艺仿真^[4]。因此,开展石英的湿法刻蚀规律研究,解决当前制约石英微器件发展的工艺问题是目前石英 MEMS 领域的一个研究热点。到目前为止,国内外许多研究人员开展了石英的湿法刻蚀工艺研究。文献[5]、[6]通过在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的饱和 NH_4HF_2 溶液中腐蚀石英半球测得了石英主要晶面的刻蚀速率。文献[7]依据实验数据估计了石英的三维刻蚀速率。文献[8]利用 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的氢氟酸与氟化铵混合溶液研究了石英的刻蚀速率。上述研究虽对石英微结构的湿法刻蚀技术开展了具体研究,但还没有完整地对比石英的湿法刻蚀规律进行系统的分析和论述。因此,研究和总结石英湿法刻蚀的一般规律,通过引入工艺因素来指导石英微结构的设计是结构优化

设计的一种有效途径。

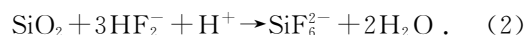
由于石英的晶体结构较为复杂,湿法刻蚀后多个晶面会显露出来,因此在设计石英微结构的过程中需要考虑露出晶面形貌对结构性能的影响,或利用晶面形貌特点对结构进行设计。为此,本文分析了各向异性湿法刻蚀后石英结构侧壁形貌的形成机理,基于各晶面的刻蚀速率,对石英结构侧壁形貌进行了预测,并通过具体的工艺实验验证了预测方法的正确性。

2 石英各向异性湿法刻蚀机理

石英的各向异性湿法刻蚀即石英在氢氟酸溶液中的溶解,反应方程式为



此外,腐蚀液中的络合物也同时参与反应,其反应方程式为^[9]



文献[10]论述了石英各向异性湿法刻蚀的微观机理。石英晶体中每一个硅原子通过共价键与周围 4 个氧原子相连,而暴露在石英表面的硅原子可能有 0~3 个悬空键这 4 种状态。硅原子的悬空键越多,吸附周围阳离子的能力越强,因此,有 3 个悬空键的硅原子最不稳定,一般不存在。有 1 个悬空键的硅原子较稳定,石英的自然面就是由 1 个悬空键的硅原子组成。如果表面硅原子带有 2 个悬空键,将吸附较多的阳离子,从而改变原子的电负性,使得 F^- 或 HF_2^- 易于破坏硅氧键,导致硅原子从晶体表面脱离,最终产物为 SiF_6^{2-} 。石英的 z 向(z 向是石英的光轴方向, x 向是石英的电轴方向, y 向是石英的机械轴方向,下文中的坐标系均与此相同)表面硅原子带有 2 个悬空键,而垂直该面的表面硅带有 1 个悬空键。这使得石英 z 向的刻蚀速率远大于其它方向。因

此, z 切石英适合应用各向异性湿法刻蚀工艺来获得高深宽比的微结构。

石英湿法刻蚀的腐蚀液为具有强腐蚀性的氢氟酸溶液, 包括光刻胶在内的绝大多数物质均可被氢氟酸腐蚀掉, 因此, 石英的湿法刻蚀工艺一般选用金作掩模层。金的化学性质稳定, 不与氢氟酸反应, 金掩模层致密能够阻止腐蚀液的渗透, 且其易于通过溅射、蒸镀等物理沉积的方法制备。但是金掩模层与石英的黏附性不好, 其在腐蚀液中长时间浸泡很容易与石英分离而脱落, 使掩模失效。而铬或钛与多种物质均有很好的黏附力, 因此一般通过在金与石英之间增加一层铬或钛作为黏附层来解决金掩模层容易脱落的问题。

为了得到精度较高且表面质量较好的石英微结构, 不仅要控制反应时间还需要对氢氟酸与石英的反应速率进行控制, 使反应均匀平稳地进行。为了达到这个目的, 通常在腐蚀液中加入适量 NH_4F 溶液作为缓冲液或选用饱和 NH_4HF_2 溶液, 使溶液中被消耗的 F^- 及时得到补充。石英的湿法刻蚀过程如图 1 所示, 随着刻蚀的深入, 石英的各解理面逐渐暴露出来, 刻蚀速率高的晶面由于反应快而逐渐消失, 刻蚀速率低的晶面相对显露出来。由于石英晶面较多, 且各晶面的刻蚀速率差别较大, 因此可以判断刻蚀后的石英结构侧壁并不是陡直的。尽管石英 z 向晶面的刻蚀速率最大, 但是其它方向的晶面经过长时间刻蚀也会产生少许去除量, 从而产生侧蚀。侧蚀是产生加

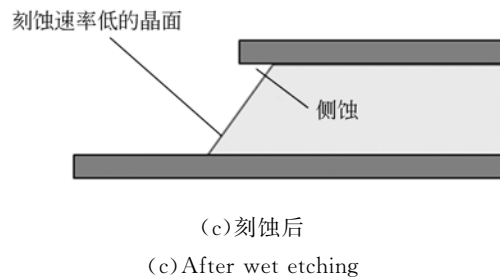


图 1 各向异性湿法刻蚀过程示意图

Fig. 1 Processing diagram of anisotropic wet etching

工误差的主要原因, 尺寸越微小的结构对侧蚀的要求越为严格。侧蚀的大小是由各晶面的刻蚀比决定的, 一般通过选择合适的刻蚀条件和腐蚀溶液配比改变各晶面的刻蚀速率来减小侧蚀量。

3 结构侧壁表面形貌预测

通过湿法刻蚀工艺得到的石英结构表面形貌是由石英在腐蚀液中的刻蚀速率以及给定的掩模图形决定的。根据实验测得的各晶面刻蚀速率并结合文献[5]、[6]和[9]的实验数据, 将刻蚀速率归一化(z 向的刻蚀速率设为 1, 其它晶向速率为相对于 z 向的速率值), 获得的石英主要晶面的相对刻蚀速率如表 1 所示。为了直观描述石英的刻蚀规律, 可将石英各主要晶面的相对刻蚀速率表示在单位圆内。如图 2 所示, 在 $x-y$ 坐标系中绘出单位圆, 将三维空间中距离圆心单位距离的各个晶面投影到单位圆上, 由于刻蚀条件不完全一

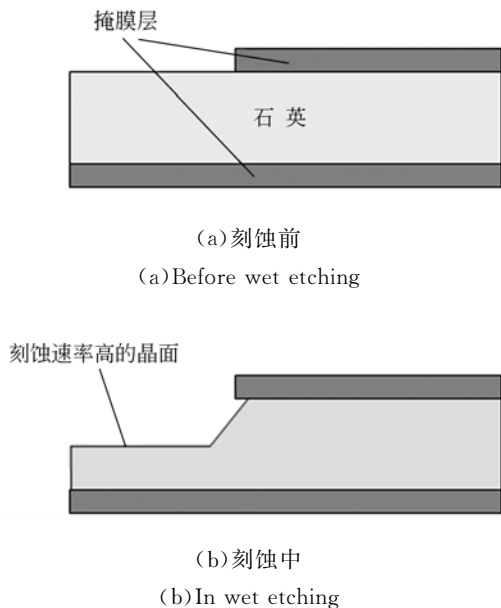
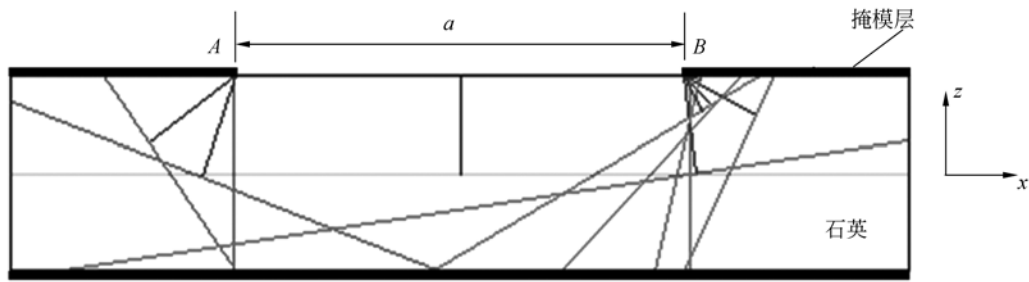


表 1 主要晶面的相对刻蚀速率

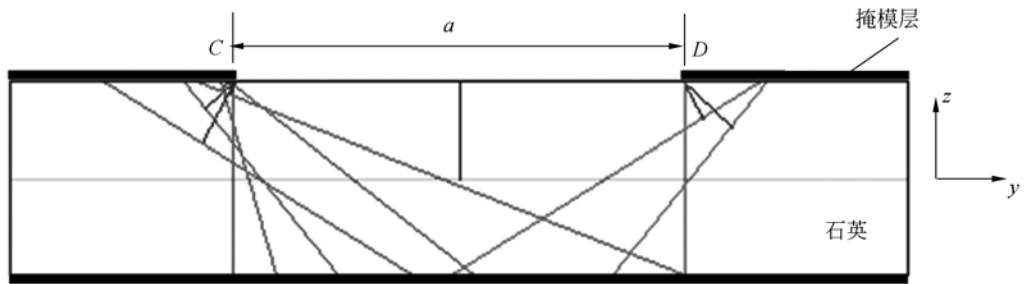
Tab. 1 Relative etching rates of crystal planes

晶面	相对刻蚀速率	晶面	相对刻蚀速率
(0001)	1.00	($\bar{1}$ 100)	0.01
(01 $\bar{1}$ 0)	0.03	($\bar{1}$ 101)	0.42
(01 $\bar{1}$ 1)	0.44	($\bar{1}$ 102)	0.61
(01 $\bar{1}$ 2)	0.74	($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0)	0.02
(01 $\bar{1}$ 3)	0.15	($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 2)	0.99
(02 $\bar{2}$ 3)	0.04	(2 $\bar{1}$ 10)	0.03
(0 $\bar{1}$ 10)	0.03	($\bar{2}$ 110)	0.08
(0 $\bar{1}$ 11)	0.72	($\bar{2}$ 111)	0.90
(0 $\bar{1}$ 12)	0.44	($\bar{2}$ 112)	0.44
($\bar{1}$ 010)	0.02	($\bar{2}$ 113)	0.41
($\bar{1}$ 011)	0.10	(51 $\bar{6}$ 1)	0.09
($\bar{1}$ 012)	0.21	($\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 3)	1.03



(a) y 向凹槽

(a) Groove for y direction

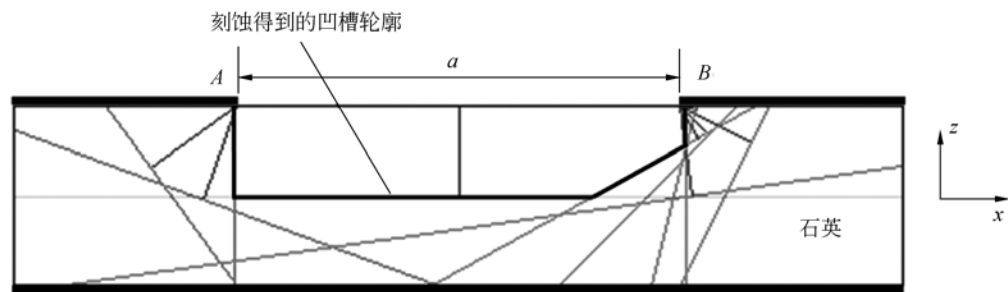


(b) x 向凹槽

(b) Groove for x direction

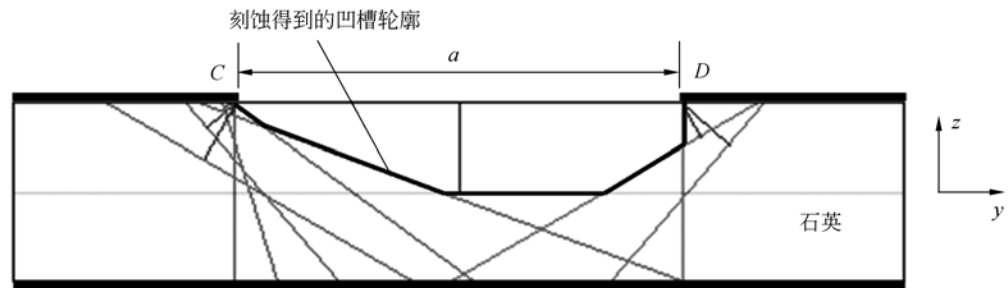
图 4 刻蚀后预测石英槽表面形貌的示意图

Fig. 4 Profile forecasting sketches of quartz grooves after etching



(a) y 向凹槽

(a) Groove for y direction



(b) x 向凹槽

(b) Groove for x direction

图 5 石英槽的表面形貌示意图

Fig. 5 Profile sketches of quartz grooves

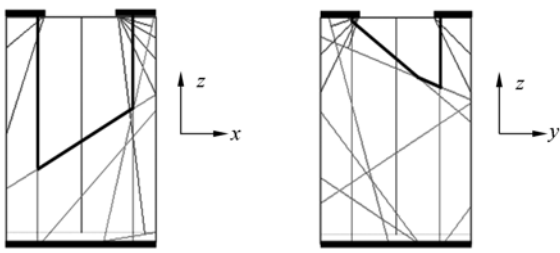


图 6 石英窄槽的表面形貌示意图

Fig. 6 Profile sketches of quartz narrow grooves

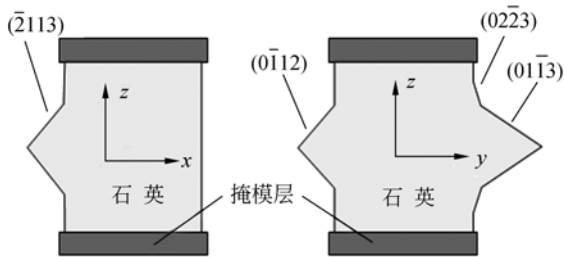


图 7 石英梁的侧壁形貌示意图

Fig. 7 Sidewall profile sketches of quartz beams

4 实验验证

为了证明上述预测,开展了 y 向和 x 向石英梁的刻蚀工艺实验。选用厚 $500\ \mu\text{m}$ 双面抛光的 z 切石英片作为基片,经过清洗后,在基片双面分别镀制 $10\ \text{nm}$ 的铬和 $200\ \text{nm}$ 的金,利用双面对准光刻技术形成两种石英梁(y 向梁和 x 向梁)的掩模图形。选用浓度为 40% 的氢氟酸和 40% 的氯化铵按照 $1:1$ 配比的混合溶液作为腐蚀液。利用湿法刻蚀槽将腐蚀液加热到 $70\ ^\circ\text{C}$,并保持腐蚀液温度恒定,将有掩模层的基片浸泡到腐蚀液中进行湿法刻蚀。为防止破坏掩模层,刻蚀过程中未对腐蚀液进行搅拌。

根据图 5 的分析结果,可以预测出 $\pm z$ 双向刻蚀的石英梁的侧壁形貌如图 7 所示。 y 方向梁的 $-x$ 向侧壁有一较大的晶棱,而 $+x$ 向侧壁陡直; x 方向梁在 $\pm y$ 向侧壁均有晶棱,且 $+y$ 方向的晶棱较大且尖。在上述工艺实验条件下,石英 z 向的刻蚀速率为 $58\ \mu\text{m}/\text{h}$,根据表 1 数值,则影响 $-x$ 向晶棱的晶面 $(\bar{2}113)$ 的刻蚀速率为 $24\ \mu\text{m}/\text{h}$,影响 $+y$ 向晶棱的晶面 $(03\bar{3}1)$ 、 $(01\bar{1}3)$ 的

刻蚀速率均约为 $9\ \mu\text{m}/\text{h}$,影响 $-y$ 向晶棱的晶面 $(0\bar{1}12)$ 的刻蚀速率为 $26\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。根据晶棱晶面的刻蚀速率和晶面几何关系,可以预测经过 5 个小时的刻蚀, $-x$ 向晶棱棱高 $160\ \mu\text{m}$, $+y$ 向晶棱棱高 $528\ \mu\text{m}$, $-y$ 向晶棱棱高 $177\ \mu\text{m}$ 。

经过 5 h 的刻蚀得到的 y 向梁的 $\pm x$ 向侧壁如图 8 所示, $-x$ 向有一均匀整齐的晶棱, $+x$ 向侧壁光滑(由于石英的透明度很高,图片中 $+x$ 向侧壁中的斑点为 $-x$ 向晶棱的影子)。 x 向梁的 $\pm y$ 侧壁如图 9 所示, $+y$ 方向的晶棱相对于 $-y$ 方向较大。石英梁的侧壁通过 Veeco 公司的 Dektak 6M 台阶仪进行棱高测试,为便于测试,带有微梁的整个晶片平放在操作台上,台阶仪的探针由梁的上表面划向梁的侧壁,从而得到侧壁轮廓。测试结果如图 10 所示, $-x$ 向晶棱约高 $210\ \mu\text{m}$, $-y$ 向晶棱约高 $240\ \mu\text{m}$, $+y$ 向晶棱约高 $450\ \mu\text{m}$ 。由此可见,实验结果与所预测的晶棱形貌(图 7 所示)基本吻合。导致实验偏差的主要原因有(1)每次实验条件不可能完全一致使得理论刻蚀速率与实验时的刻蚀速率之间存在偏差;(2)梁制作过程中的双面对准误差致使对同一晶棱分别从上、下表面进行测量的棱高不一致;(3)晶片的厚度误差以及厚度一致性误差导致不同位置的晶棱高度不一致;(4)侧蚀改变了晶棱棱高的测量基准从而引起测量误差;(5)较长的腐蚀时间引起刻蚀速率误差的累积导致较大的测量误差。

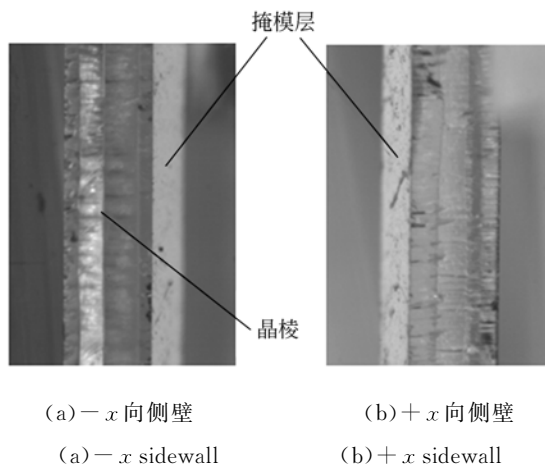
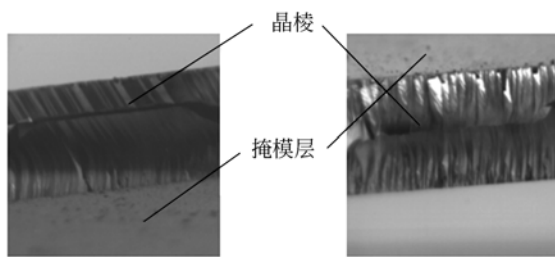


图 8 y 向石英梁的侧壁形貌

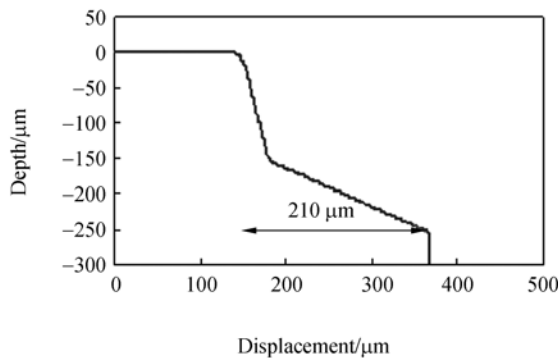
Fig. 8 Sidewall surfaces of y direction quartz beam



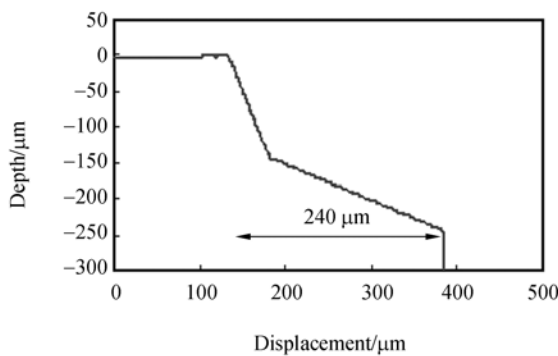
(a) -y 向侧壁 (b) +y 向侧壁
(a) -y sidewall (b) +y sidewall

图 9 x 向石英梁的侧壁形貌

Fig. 9 Sidewall surfaces of x direction quartz beam



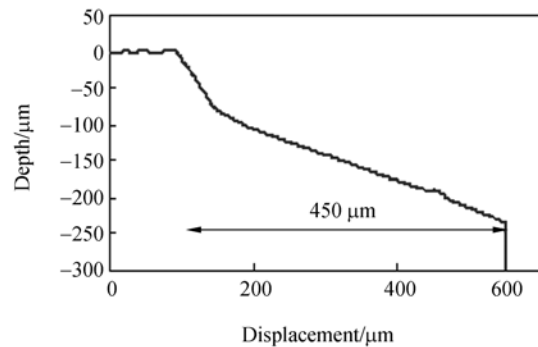
(a) -x 向侧壁轮廓
(a) -x sidewall profile



(b) -y 向侧壁轮廓
(b) -y sidewall profile

参考文献:

- [1] 徐军, 尤波, 李欣, 等. 应用石英音叉谐振器的智能温度传感器[J]. 光学 精密工程, 2009, 17(6): 1454-1459.
XU J, YOU B, LI X, *et al.*. Fully digital smart temperature sensor with quartz tuning fork resona-



(c) +y 向侧壁轮廓
(c) +y sidewall profile

图 10 石英梁的侧壁轮廓

Fig. 10 Quartz beams' sidewall profiles

5 结 论

总结了石英湿法刻蚀的基本规律, 汇总了石英主要晶面的相对刻蚀速率。基于石英各晶面的刻蚀速率, 绘制了各晶面刻蚀速率矢量图。在掩模图形的边缘处通过绘制相应的刻蚀速率矢量图得到各速率矢量的晶面线, 这些晶面线所包围的最小轮廓即是湿法刻蚀后石英凹槽的晶面轮廓图。利用该方法预测了 x 向和 y 向石英梁的侧壁形貌, 即 y 向梁的 $-x$ 向侧壁有一较大的晶棱, 而 $+x$ 向侧壁陡直; x 向梁在 $\pm y$ 向侧壁均有晶棱, 且 $+y$ 方向的晶棱较大较尖。通过湿法刻蚀工艺实验, 制作了 x 向和 y 向两种石英微梁, 得到 $-x$ 向晶棱约高 $210 \mu\text{m}$, $-y$ 向晶棱约高 $240 \mu\text{m}$, $+y$ 向晶棱约高 $450 \mu\text{m}$ 。梁的侧壁形貌与预测结论基本吻合, 验证了预测方法的正确性。该预测方法可为基于工艺因素的石英器件结构的优化设计提供一定的理论指导。

tor [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(6): 1454-1459. (in Chinese)

- [2] 曾毅波, 王凌云, 谷丹丹, 等. 超声技术在硅湿法腐蚀中的应用[J]. 光学 精密工程, 2009, 17(1): 166-171.
ZENG Y B, WANG L Y, GU D D, *et al.*. Application of ultrasonic technology to wet etching of sili-

- con [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(1):166-171. (in Chinese)
- [3] 幸研,朱鹏,倪中华,等. 多次掩模湿法腐蚀硅微加工过程的蒙特卡罗仿真[J]. *机械工程学报*, 2009, 45(1):239-243.
- XING Y, ZHU P, NI ZH H, *et al.*. Monte Carlo simulation of multiple masking processes for anisotropic wet etching [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2009, 45(1):239-243. (in Chinese)
- [4] <http://www.coventor.com> [OL].
- [5] CHENG D, SATO K, SHIKIDA M, *et al.*. Characterization of orientation-dependent etching properties of quartz: application to 3-D micromachining simulation system [J]. *Sensors and Materials*, 2005, 17(4):179-186.
- [6] CHENG D, SATO K, SHIKIDA M, *et al.*. Development of quartz etching database and 3-D micromachining simulation system [C]. *Proceedings of International Symposium on Micromechatronics and Human Science, Nagoya, Japan: ISMHS*, 2003:281-285.
- [7] HAYASHI H, UEDA T. Simulation of anisotropic etching of alpha-quartz for 3D computer-aided-design system [J]. *Sensors and Materials*, 2005, 17(4):167-177.
- [8] RANGSTEN P, HEDLUND C, KATARDJIEV I V, *et al.*. Etch rates of crystallographic planes in z-cut quartz—experiments and simulation [J]. *Journal of Micromechanical and Microengineering*, 1998, 8(1):1-6.
- [9] HEDLUND C, LINDBERG U, BUCHT U, *et al.*. Anisotropic etching of α -cut quartz [J]. *Journal of Micromechanical and Microengineering*, 1993, 3(2):68-73.
- [10] ERNSBERGER F M. Structural effects in the chemical reactivity of silica and silicates [J]. *Journal of Physics and Chemic Solids*, 1960, 13(3-4):347-351.
- [11] LIANG J X, KOHSAKA F, MATSUO T, *et al.*. Deep wet etching of z cut quartz wafer for MEMS applications [C]. *Proceedings of the 23rd Sensor Symposium on Sensors, Micromachines, and Applied Systems, Takamatsu, Japan: SSSMAS*, 2006:31-36.
- [12] LIANG J X. *Development of quartz MEMS microfabrication technologies and their application to capacitive tilt sensors* [D]. Tokyo: Waseda University, 2008.

作者简介:



谢立强(1980—),男,吉林舒兰人,博士,讲师,2003年、2005年、2010年于国防科技大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事微机电系统以及智能化技术方面的研究。E-mail: nudtxie@yahoo.com.cn



邢建春(1964—),男,河北正定人,教授,博士生导师,1987年于工程兵工程学院获得硕士学位,2006年于解放军理工大学获得博士学位,现为解放军理工大学工程兵工程学院全军智能化技术研究中心主任,主要从事传感器以及智能化技术方面研究。E-mail: xjc@893.com.cn



王浩旭(1987—),男,山西运城人,博士研究生,2009年于国防科技大学获得硕士学位,主要从事微纳米制造技术方面的研究。E-mail: whx152@163.com



董培涛(1978—),男,山东济南人,博士,讲师,2001年、2008年于国防科技大学分别获得学士和博士学位,主要研究方向为精密工程与微机电系统。E-mail: ptdong@nudt.edu.cn



吴学忠(1965—),男,山东青岛人,教授,博士生导师,1988年、1998年于国防科技大学分别获得学士、博士学位,现为国防科技大学机电工程与自动化学院机电工程系副主任,主要研究方向为精密工程与微机电系统。E-mail: xzwu@nudt.edu.cn