

振動子用 AT, CT, DT カット水晶素板の エッチング

滝 貞 男*
吉 村 順 一*
野 中 一 男*

(昭和58年8月31日受理)

Studies of Etching AT, CT and DT-cut Quartz Plates

by Sadao TAKI*, Junichi YOSHIMURA* and Kazuo NONAKA*

Abstract

AT, CT and DT-cut quartz plates were etched in 46% hydrofluoric acid (HF) solution, 30% ammonium bifluoride (NH_4HF_2) solution and mixed solution of them. Etching rates were measured and etched surfaces were inspected with microscopes and a profile meter. The differences in etching rates are as follows: AT-cut \approx CT-cut $>$ DT-cut and HF- $\text{NH}_4\text{HF}_2 >$ HF $>$ NH_4HF_2 . The surface topography and the roughness of etched surfaces depend largely on etching conditions.

1. ま え が き

水晶振動子は小型化が非常に難しい部品であるが、大きな人工水晶を使用し、リソグラフィ技術を応用したエッチング加工により、素子の小型化、量産が進んでおり、また複雑な形状の振動子の製作も可能となりつつある。また、水晶素板の表面状態は振動子の電気的特性に大きな影響を与えるので、加工表面のエッチング処理は重要な工程となっている。

エッチング表面には、各面に固有な蝕像が現れ、また欠陥に対応する深いエッチピットあるいはエッチトンネルが生ずるのが普通である。なるべく平坦な面が得られる、とくに深いピットの出ないエッチング条件が望まれている。

吉村、滝は、先に水晶のZ面とX面のHFおよび NH_4HF_2 溶液によるエッチング結果について報告した¹⁾。今回は振動子としてよく用いられているAT、CTおよびDTカット素板を用い、エッチング速度の測定とその表面の観察を行ったので報告する。ATカット素板については、Vigらが飽和 NH_4HF_2 溶液を用い、エッチングの進行に伴う水晶板表面の変化を詳しく観

察しており²⁾、またSudaらがZ、X、Y面とともにエッチング速度を測定し、その速さが $Z > \text{AT} > X > -X > Y$ の順であることを示している³⁾が、CTカット、DTカットについては実験されていない。

2. 実験方法

水晶板は人工水晶のZ成長領域より切出したもので、#1000研摩材で研摩後、#2000で約 $35\ \mu\text{m}$ 、ポリン用酸化セリウムで約 $10\ \mu\text{m}$ 研摩して鏡面に仕上げた。その外形寸法は

AT カット $15.5 \times 15.5 \times 0.3$ (mm)

CT カット $15.0 \times 15.0 \times 0.3$ (mm)

DT カット $13.0 \times 13.0 \times 0.3$ (mm)

であり、切断角度はそれぞれZ軸より $35^\circ 11'$ 、 $38^\circ 57'$ 、 $-49^\circ 49'$ であった。

エッチング液としてはHF、 NH_4HF_2 およびHF- NH_4HF_2 混合溶液を用いた。HF溶液は46%特級試薬(森田化学工業)をそのまま使用し、 NH_4HF_2 溶液は特級試薬(森田化学工業)の30%溶液を用いた。混合溶液は46% HF 100 gに NH_4HF_2 50 gを加えたもので、HF 31%、 NH_4HF_2 33%、 H_2O 36%に相当する。

エッチングは恒温槽中に置いた100 mlポリエチレン容器で行い、80 mlの溶液を用いた。水晶板を白金

* 無機合成研究施設, The Institute of Inorganic Synthesis

線でするし、あらかじめ所定温度にした後エッチング溶液に浸し、エッチングを行った。10分毎に水晶板を液より取出して、その厚さを測定した。今回の実験では水晶の溶解量が微量であるため、一連の実験におけるエッチング溶液の濃度変化は無視することができた。

水晶板の厚さは、その厚みすべり振動の周波数を測定して求めた。すなわち、厚さ t (mm) と周波数 f (MHz) の間には

$$t = k_f / f$$

の関係があるので、これを利用した。ここに、 k_f (MHz・mm) は周波数定数で

AT カット：1.66

CT カット：1.67

DT カット：2.56

の値を用いた。このようにして $0.01 \mu\text{m}$ の厚さの変化も知ることが可能であった。

エッチングされた素板の表面は微分干渉顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察し、また触針式表面あらさ測定器であらさを測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 エッチング速度

AT, CT および DT カット素板の各エッチング溶液中におけるエッチング深さの時間変化を種々の温度で測定した結果を Fig. 1~9 に示す。エッチング深さは片面のエッチング量で表してある。

いずれの場合も、エッチング深さと時間の関係は全域にわたりよい直線関係を示しており、研磨歪の影響はみられない。また、ポリシしたままの試料と、46% HF で $32 \mu\text{m}$ エッチングした AT 板および $1 \mu\text{m}$ エッチングした DT 板について、 NH_4HF_2 溶液によるエッチング速度を比較したが差は認められず、この点からも加工層に対する考慮は不要と思われる。なお、本実

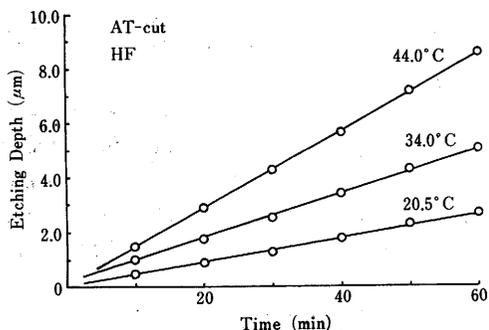


Fig. 1 The relation between etching depth and time.

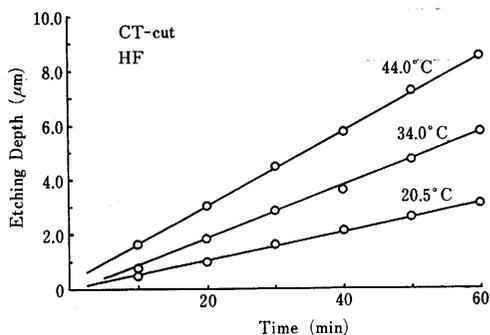


Fig. 2 The relation between etching depth and time.

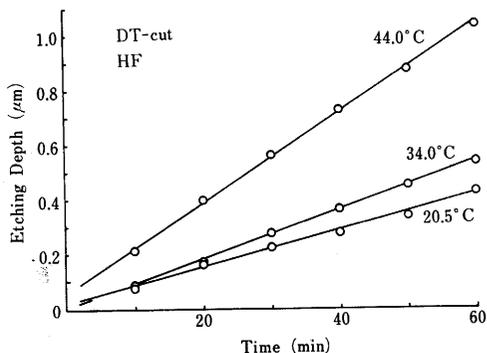


Fig. 3 The relation between etching depth and time.

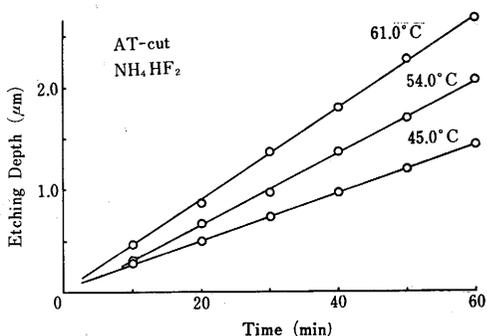


Fig. 4 The relation between etching depth and time.

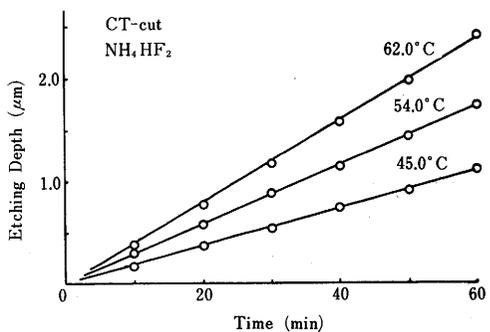


Fig. 5 The relation between etching depth and time.

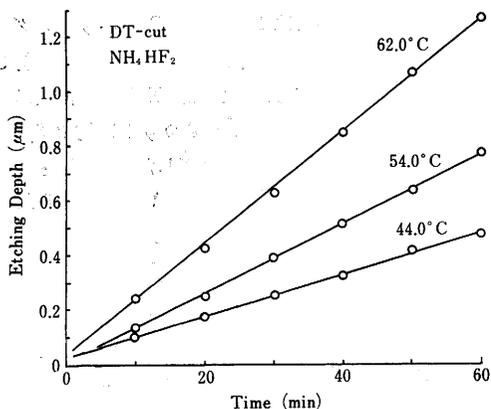


Fig. 6 The relation between etching depth and time.

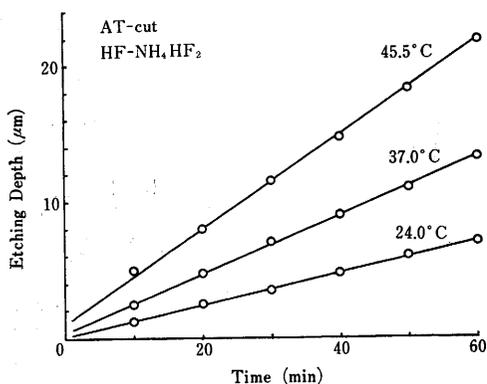


Fig. 7 The relation between etching depth and time.

験のエッチング時間は60分であるが、エッチング時間を延長してもエッチング速度に差がないことを予備実験で確認した。

エッチング速度に対するエッチング条件の影響をまとめると次のようになる。

各エッチング溶液の間には明らかな差があり、HF-NH₄HF₂ 溶液がもっとも速く、ついで HF, NH₄HF₂ の順となっている。

水晶素板のカットの種類については、AT カットと CT カットはほぼ同程度の速度であるが、DT カットは著しく小さな値となっている。AT カットと CT カットは切断角度で約 4° の差があるにすぎないのに対し、DT カットは Z 軸に対し、AT, CT カットと反対側の方位のためである。

前報の Z 板, X 板に対する結果¹⁾と比較すると、AT, CT, DT カットとも Z 板より遅く、X 板より速い。これは Suda らが AT, Z, X 板について示した結果³⁾とも一致している。

エッチング速度の温度依存性を Fig. 10 に示す。速

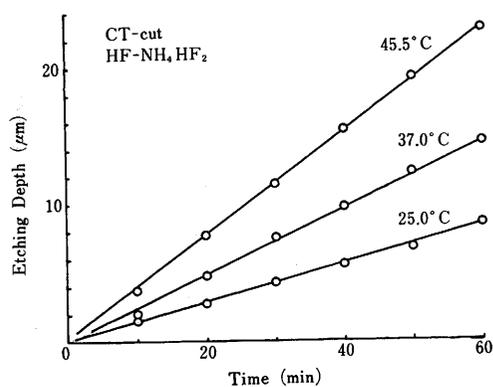


Fig. 8 The relation between etching depth and time.

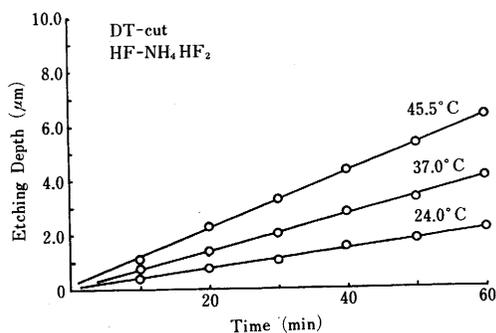


Fig. 9 The relation between etching depth and time.

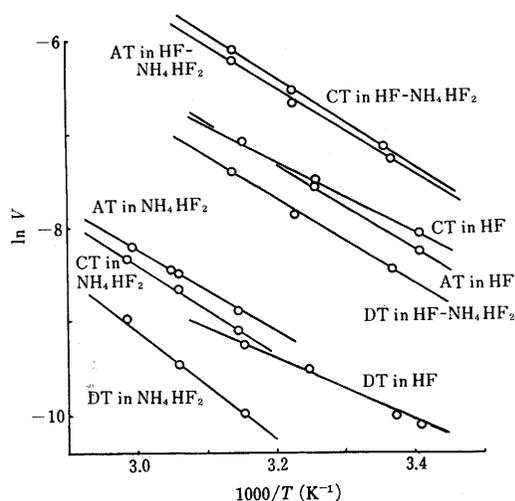


Fig. 10 Temperature dependence of etching rate.

度対数の対数と $1/T$ はよい直線関係をなしている。この直線の勾配から算出した活性化エネルギーを Table 1 に示す。AT 板に対し飽和 NH₄HF₂ 溶液を用い、Vig ら²⁾は 14.4 kcal の値を得ており、また Suda らの得

Table 1 Activation energy (kcal/mol)

Solution	AT	CT	DT
46% HF	9.1	7.5	6.7
30% NH ₄ HF ₂	8.9	9.5	11.7
HF-NH ₄ HF ₂	9.3	9.5	9.0

たエッチング速度 (Fig らの値より約25%小さい) から活性化エネルギーを計算すると 11.6 kcal となる。これらの実験ではNH₄HF₂は各温度における飽和溶液が用いられており、濃度一定の場合より高温におけるエッチング速度が大きくなり、したがって大きな活性化エネルギーを示すこととなる。なお、Suda らの38% HF 溶液による AT 板のエッチング速度の結果より活性化エネルギーを計算すると 11.3 kcal となった。

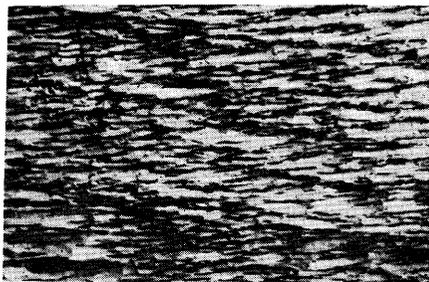
3.2 エッチング表面の観察および表面のあらさ測定

Fig. 11~28 に、エッチング表面の微分干渉顕微鏡および SEM による写真および表面あらさの測定結果を示す。試料は、46% HF および 30% NH₄HF₂ 溶液につきそれぞれ二つの温度でエッチングしたもので、同程度の深さエッチングして比較検討した。すなわ

ち、HF 溶液については 24°C、44°C でエッチングを行い、AT、CT カットは約 9 μm、DT カットは約 3 μm のエッチングを施した。また、NH₄HF₂ 溶液については 44°C、62°C で、AT、CT カットは約 2.5 μm、DT カットは約 1.5 μm エッチングした。NH₄HF₂ 溶液ではエッチング温度により表面状態に差が認められなかったので 62°C の結果のみを図示した。

まず HF 溶液でエッチングした素板表面について述べる。44°C で処理した AT カット素板表面は、Fig. 11(a)に見られるようにほぼ X 方向に細長いエッチ模様で覆われている。SEM で観察すると規則正しい階段状になっていることがわかる (Fig. 11(b))。表面あらさは 0.3 μm 程度である (Fig. 13)。ところがエッチング温度 24°C の場合はこの模様はなく、Fig. 13 に示す X 方向にほぼ直角に伸びる縞状模様が見られる。これは SEM で高倍率で観察しても特定の形を示さず、山脈状の突起の連なりにすぎない。その表面は比較的平たんで 0.1 μm 程度のあらさである。

CT 板の 44°C のエッチング表面は、同温度の AT



(a) ×170



(b) ×2500

Fig. 11 AT-cut after etching for 1 hr. in 46% HF at 44°C.

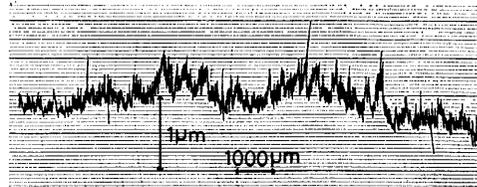


Fig. 12 Roughness of the surface shown in Fig. 11.

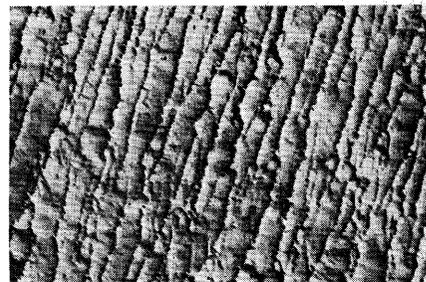


Fig. 13 AT-cut after etching for 2 hr. and 30 min. in 46% HF at 24°C.

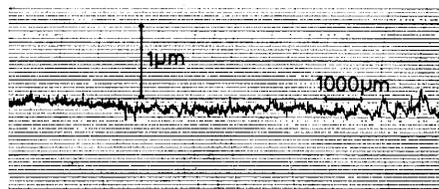
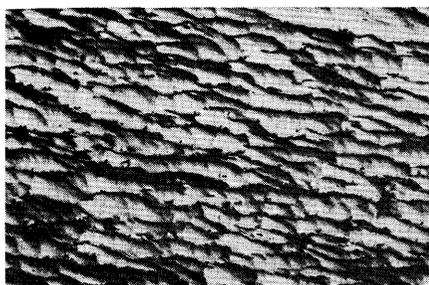
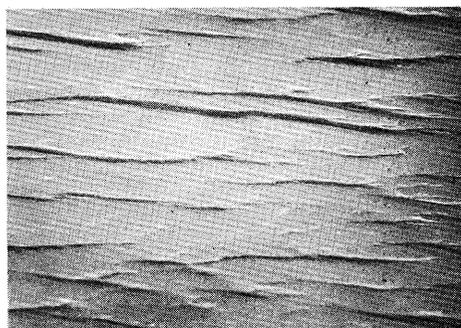


Fig. 14 Roughness of the surface shown in Fig. 13.



(a) ×170



(b) ×500

Fig. 15 CT-cut after etching for 1hr. in 46% HF at 44°C.

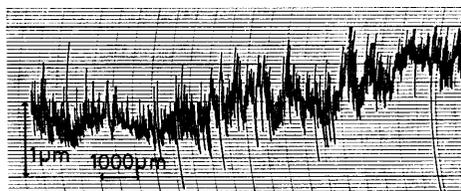
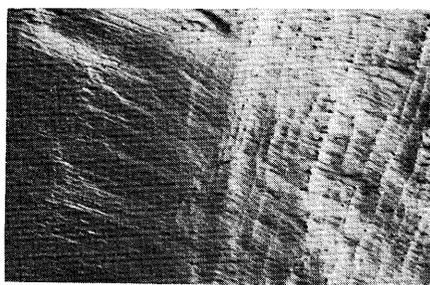


Fig. 16 Roughness of the surface shown in Fig. 15.

板に似たX方向に長いエッチ模様が観察される (Fig. 15(a)) が、そのおのおのは大きく、幅が広い。Fig. 15 (b)のSEM像より、階段のテラス部分の幅が広いことであることがわかる。表面あらさは $0.5 \mu\text{m}$ 程度で意外にあらい。24°Cのエッチング結果はこれと異なり、Fig. 17に示すようにX方向に走る細い溝と、それとほぼ直角の山脈状の列からなっている。SEMでは顕著なエッチ模様は見られず、表面あらさチャートによるおうとつは $0.05 \mu\text{m}$ 程度でかなり平滑であることを示している。

DT板の44°Cのエッチング結果は、X方向に長い細かなエッチ模様を示す (Fig. 19(a))。そのSEM像を Fig. 19(b)に示す。AT, CTカットとは異なってい



X → ×170

Fig. 17 CT-cut after etching for 2hr. in 46% HF at 24°C.

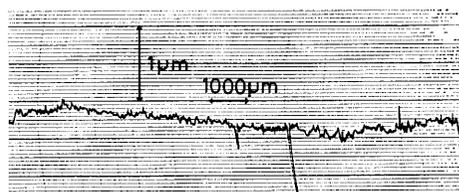
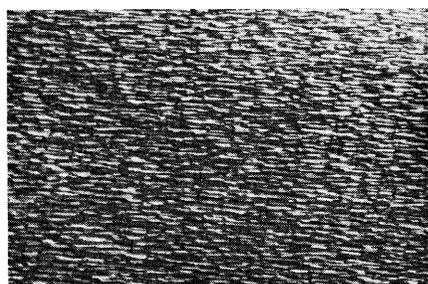
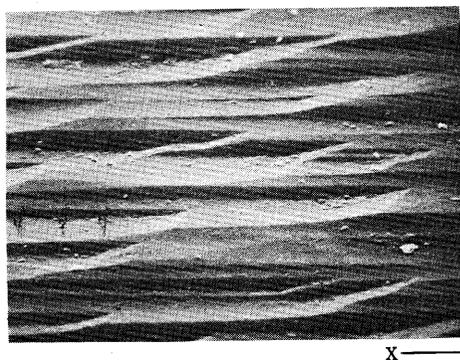


Fig. 18 Roughness of the surface shown in Fig. 17.



X →

(a) ×170



(b) ×2500

Fig. 19 DT-cut after etching for 2hr. in 46% HF at 44°C.

るが、エッチングにより特定の面が出ているのがわかる。表面あらさは約 $0.2 \mu\text{m}$ である。24°Cのエッチ

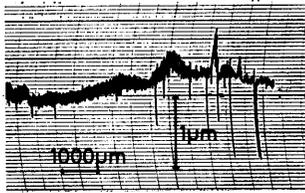


Fig. 20 Roughness of the surface shown in Fig. 19.

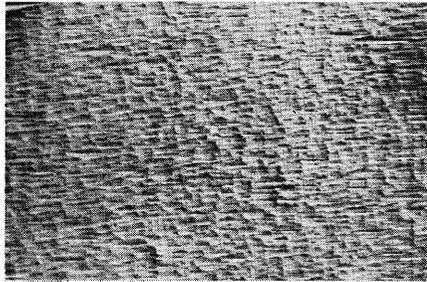


Fig. 21 DT-cut after etching for 4 hr. in 46% HF at 24°C.

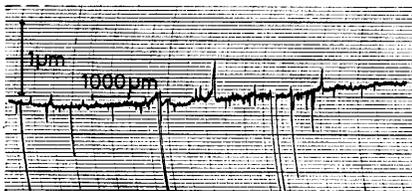


Fig. 22 Roughness of the surface shown in Fig. 21.

ングでは、同様に X 方向に長いエッチ像が見られる (Fig. 21)。そのおのおのは、特定の面が出ておらず曲面からなっており、浅く、大きいくぼみであることが SEM で認められた。表面あらさは約 $0.05 \mu\text{m}$ である。

つぎに NH_4HF_2 溶液によるエッチング結果について述べる。HF 溶液の場合と大分趣が異なり、AT 板のエッチ模様は Fig. 23 のように約 $5 \mu\text{m}$ ぐらいの丸いエッチピットからなっており、 $0.01 \mu\text{m}$ 程度の非常に平滑な表面をなしている。CT 板のエッチング表面も同様な丸いエッチピットからなっており (Fig. 25)、表面あらさも同程度である。DT 板にはエッチングにより、Fig. 27 に示す X 方向に長いエッチ模様が観察されるが、そのおとつはもっとも小さく $0.01 \mu\text{m}$ 以下とみられる。 NH_4HF_2 溶液の場合にはエッチング表面のおとつが少ないため、SEM で観察しても意義のある像は見られなかった。

以上のように、HF 溶液によるエッチングでは、高温で短時間のエッチングよりも、低温で時間をかけた

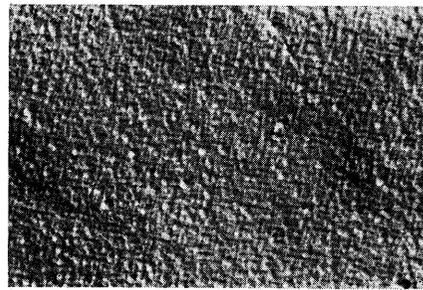


Fig. 23 AT-cut after etching for 1 hr. in 30% NH_4HF_2 at 62°C.

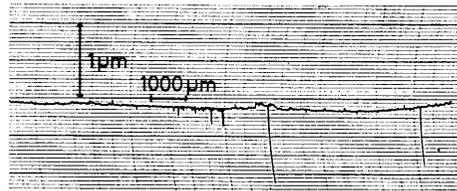


Fig. 24 Roughness of the surface shown in Fig. 23.

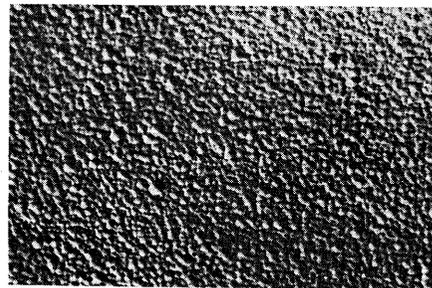


Fig. 25 CT-cut after etching for 1 hr. in 30% NH_4HF_2 at 62°C.

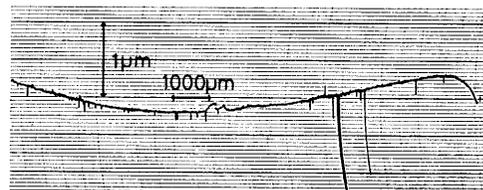


Fig. 26 Roughness of the surface shown in Fig. 25.

方が表面あらさの小さいエッチング面が得られる。 NH_4HF_2 溶液では温度による差はなく、また HF 溶液より表面あらさが小さい。エッチ模様に関しては、エッチング条件に応じてそれぞれ特長のあるパターンが示されているが、AT カットと CT カットはよく似ているのに反し、DT カットは大きく異なっている。こ

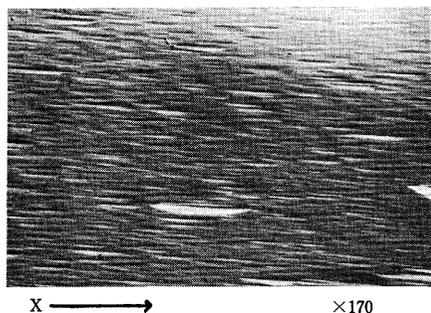


Fig. 27 DT-cut after etching for 1 hr. in 30% NH_4HF_2 at 62°C.

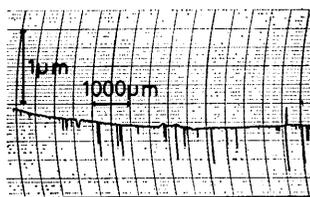
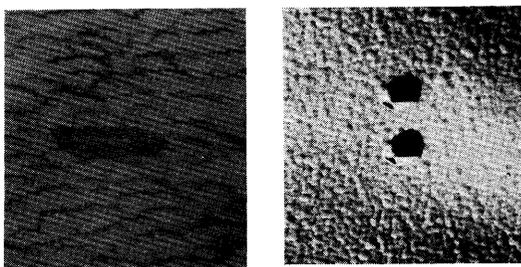


Fig. 28 Roughness of the surface shown in Fig. 27.

れはエッチング速度の項で述べたように、AT カットと CT カットの切断方位の差がわずかで r 面に近いのに対し、DT カットは Z 軸に対し反対側の R 面に近いためである。

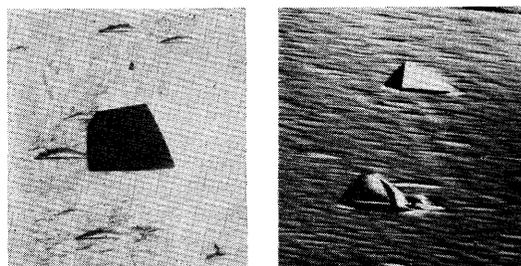
Vig らが NH_4HF_2 の飽和溶液を用いてエッチングした AT 板の結果と本研究の 30% NH_4HF_2 溶液による AT 板の表面あらさを比較すると、同程度の深さまでエッチングした場合、本研究の素板表面の方がより平滑であった。エッチング条件の差の外に、彼らがラッピング仕上げをした素板を使用していることも一因であると考えられる。

表面あらさのチャートには深くぼみの存在が記録されており、顕微鏡観察でも深いエッチピットがよく観察される。AT 板のエッチピットは CT 板のそれと非常によく似ている。Fig. 29 にその顕微鏡写真を示す。HF 溶液の場合のエッチピットは、 X 方向の一方に尾を引いたように細長く伸びて、ピットは浅くなり表面に達している。 NH_4HF_2 溶液によるエッチピットは外形がはっきりして、丸みをおびている。DT 板に見られるエッチピットは Fig. 30 のように AT および CT カットの場合とまったく異なっており、HF 溶液によるピットは大きく、外形が角ばった多角形をなしているが、 NH_4HF_2 溶液ではほぼ三角形をなしている。これらのエッチピットからは、水晶板中にほぼ Z 軸方向に沿って細いエッチトンネルが伸びてい



(a) 46% HF ($\times 75$) (b) 30% NH_4HF_2 ($\times 150$)

Fig. 29 Etch pits on CT-cut surface.



(a) 46% HF ($\times 75$) (b) 30% NH_4HF_2 ($\times 150$)

Fig. 30 Etch pits on DT-cut surface.

るものかなりあり、線状欠陥に対応していることを示している。深いエッチピットの生成は、エッチングによる加工でもっとも重大な問題点であるが、本実験の範囲では避けることはできなかった。

4. まとめ

AT, CT および DT カット水晶素板について、HF, NH_4HF_2 およびその混合溶液を用いてエッチング速度を測定し、またエッチング表面の顕微鏡観察、表面あらさの測定を行った。AT カットと CT カットは似た傾向を示したが、DT カットはかなり異なった結果になった。エッチングした表面の状態は、HF 溶液では温度による差があったのに対し、 NH_4HF_2 溶液では差は認められなかった。

おわりに、表面あらさの測定をしていただいた本学工学部精密工学科向山芳世教授と緒方勲助手に感謝する。

参考文献

- 1) 吉村, 滝 : 山梨大学工学部研究報告第 31 号, p. 154-162 (1980)
- 2) J. R. Vig, J. W. LeBus, R. L. Filler : Proc. 31 st Ann. Symp. on Freq. Control, p. 131-143 (1977)
- 3) P. Suda, A. E. Zumsteg, W. Zingg : Proc. 33 rd Ann. Symp. on Freq. Control, p. 359-363 (1979)