

水辅助激光诱导等离子体背部刻蚀 Pyrex7740 玻璃

孙树峰^{1,2}, 邵 勇¹

¹温州大学中国机械工业激光精细加工与检测技术重点实验室, 浙江 温州 325000;

²青岛理工大学山东省激光绿色高效智能制造工程技术研究中心, 山东 青岛 266520

摘要 提出了水辅助激光诱导等离子体背部刻蚀 Pyrex7740 玻璃的方法, 制备了缩小型十字通道微流控芯片。通过理论分析和加工试验, 研究了激光能量密度和激光加工次数对平均刻蚀深度的影响, 以及刻蚀过程中去离子水的作用。研究表明, 平均刻蚀深度与激光能量密度和激光加工次数有较大关系; 去离子水有助于实现持续刻蚀, 制得的芯片沟槽宽度为 77.8 μm , 刻蚀深度为 20.4 μm , 刻蚀边缘齐整, 无明显崩边现象; 而在没有去离子水辅助的情况下, 当激光能量密度为 3.4 J/cm^2 时, 最大刻蚀深度为 2.8 μm 。

关键词 激光技术; 激光刻蚀; 等离子体; 能量密度阈值; 微流控芯片

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.101404

Water-Assisted Laser Induced Plasma Backside Etching of Pyrex7740 Glass

Sun Shufeng^{1,2}, Shao Yong¹

¹Key Laboratory of Chinese Machinery Industrial Laser Precision Processing and Detection Technology, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325000, China;

²Shandong Laser Green and Intelligent Manufacturing Engineering Research Center, Qingdao University of Technology, Qingdao, Shandong 266520, China

Abstract A method of water-assisted laser induced plasma backside etching of Pyrex7740 glass is proposed and a scaled-down cross-channel microfluidic chip is fabricated. The influences of laser energy density and laser processing times on the average etching depth, and the function of deionized water in the etching process are studied by means of theoretical analyses and processing experiments. The study results show that the average etching depth depends much on the laser energy density and the processing times. The deionized water is helpful for the realization of a continuous etching, and a chip with microgroove width of 77.8 μm , etching depth of 20.4 μm , a neat etching edge of no obvious damages is fabricated. However, in the absence of deionized water, the maximum etching depth is 2.8 μm under a laser energy density of 3.4 J/cm^2 .

Key words laser technique; laser etching; plasma; energy density threshold; microfluidic chip

OCIS codes 140.3390; 160.2750; 350.5400

1 引言

随着微机电系统(MEMS)研究和应用的快速发展, MEMS 器件对互联、尺寸以及封装的可靠性要求不断提高。目前, 国内外制备 MEMS 器件的材料主要包括硅片、有机化合物和玻璃三大类。Pyrex7740 玻璃

收稿日期: 2017-05-04; **收到修改稿日期:** 2017-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(51775289)、山东省重大关键技术项目(2016ZDJS02A15)、山东省泰山学者工程专项(TS201511038)、温州市公益科技计划项目(G20170014)

作者简介: 孙树峰(1968—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光精密微纳加工技术及其装备方面的研究。

E-mail: shufeng2001@163.com(通信联系人)

具有良好的生物适应性、高的热阻及优良的光学性能和电绝缘性能,在一定温度内其热膨胀系数与硅材料的非常接近,并且含有适量的 Na^+ 和 Li^+ , 非常适合与硅片进行阳极键合, 故被广泛应用于生物、射频、光学等领域的 MEMS 器件制造^[1]。

目前,针对 Pyrex7740 玻璃的精密加工方法主要包括激光直接刻蚀、机械加工、干法刻蚀、湿法腐蚀四种方法,但以上方法存在加工精度低、易崩边、刻蚀深宽比小、易引入污染杂质、加工效率低等缺陷^[2-5]。Matsuo 等^[6]提出了飞秒激光辅助刻蚀方法,采用 KOH 溶液腐蚀飞秒激光改性后的 Pyrex7740 玻璃,得到了 U 形微结构,但该方法存在腐蚀效率低、无法精确控制腐蚀区域、重复性差等问题。Pallav 等^[7]采用波长为 532 nm 的皮秒激光诱导等离子体加工石英玻璃,当激光的单脉冲能量为 $6 \mu\text{J}$ 、加工速度为 $500 \mu\text{m/s}$ 时,得到了宽度为 $10 \mu\text{m}$ 、深度为 $8 \mu\text{m}$ 的微沟槽。Hopp 等^[8]采用纳秒 KrF 准分子激光诱导等离子体加工镀有 100 nm 厚银膜的石英玻璃,发现激光诱导背部干刻蚀的刻蚀率明显高于激光诱导背部湿刻蚀的,当激光能量密度为 4000 mJ/cm^2 时,单脉冲刻蚀深度达到 600 nm,但由于无法维持等离子体的持续刻蚀,刻蚀深度不足。He 等^[9]利用飞秒激光直写技术,在石英玻璃内部制作了 Y 型微通道,经过化学腐蚀和氢氧焰加热处理后,微通道的平均粗糙度可达 0.29 nm。陈继明等^[10]利用光纤激光诱导背面干法刻蚀石英玻璃,制备了槽深为 $4.2 \mu\text{m}$ 、槽底粗糙度小于 40 nm、光栅常数为 $25 \mu\text{m}$ 的二维微透射光栅。上述研究表明,针对 Pyrex 玻璃激光精细加工的相关研究鲜有报道,激光诱导等离子体干法刻蚀玻璃材料的刻蚀深度较浅(一般小于 $10 \mu\text{m}$)。

一般情况下,激光直接加工透明光学材料所需的能量密度非常高,例如,氟化钙和氟化镁对 355 nm 激光的加工阈值分别为 43 J/cm^2 和 60 J/cm^2 , 这对激光加工设备提出了很高的要求^[10]。为了降低激光加工透明光学材料对能量密度的要求,实现持续刻蚀,达到足够的加工深度,本文采用波长为 355 nm 的紫外纳秒激光作为光源,在 Pyrex7740 玻璃表面磁控溅射 500 nm 厚铜膜作为吸收层,利用去离子水辅助激光诱导等离子体背部刻蚀 Pyrex7740 玻璃。该方法有望在 MEMS 器件的制造和封装技术领域得到广泛的应用。

2 试验装置和试验条件

2.1 试验装置

水辅助激光诱导等离子体背面刻蚀 Pyrex7740 玻璃的试验装置如图 1 所示,光源为美国 Optowave 公司生产的 Awave 型三倍频全固态调 Q 激光器,其输出波长为 355 nm,输出光斑为 TEM_{00} 模式,额定输出功率为 0~14 W,可以输出纳秒脉冲激光或者连续激光,以脉冲方式工作时,重复频率为 15~100 kHz。激光器发出的光束被光阑整形后,通过一个由工控机控制的激光快门,经扩束镜(扩束倍率为 3)扩束、准直后,被 45° 反射镜反射至高速扫描振镜(TSH8310A/D,北京世纪索尼公司,中国)。扫描振镜主要包括二维偏转扫描反射镜和大尺寸场镜,其标准输入光束直径小于或等于 10 mm。场镜的焦距为 100 mm,可将激光束聚焦成直径约为 $55 \mu\text{m}$ 的高能量密度光斑。将样品置于场镜的焦平面上,由工控机控制扫描振镜,可实现指定

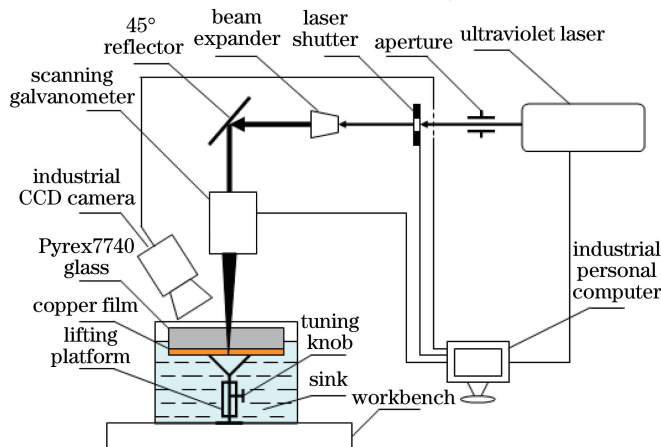


图 1 水辅助激光诱导等离子体背面刻蚀试验装置

Fig. 1 Experimental setup of water-assisted laser-induced plasma backside etching

二维图形的刻蚀。通过工业电荷耦合元件(CCD)摄像机同步放大和观察刻蚀图案形貌,摄像机镜头外设置发光二极管,用于拍摄时的照明,摄像机通过通用串行总线与计算机连接,刻蚀过程的实时图像在计算机显示屏上显示。

2.2 试验条件

试验采用的加工件为美国康宁公司生产的 Pyrex7740 玻璃,其尺寸为 100 mm×80 mm×1 mm,成分见表 1。使用真空磁控溅射技术在玻璃基片上镀制了铜膜,采用美国 Veeco 公司的 Dektak150 型表面轮廓仪测得铜膜的厚度为 500 nm,镀制的铜膜熔点为 1083.4 °C,100 °C 时的热导率为 377 W/(m·K)。

表 1 Pyrex7740 玻璃的成分(质量分数,%)

Table 1 Compositions of Pyrex7740 glass (mass fraction, %)

Composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Value	79.60	12.5	3.72	2.4	0.02

试验前,依次对样品进行丙酮超声波清洗、去离子水超声波清洗和无尘环境下的烘干处理,以保证样品表面清洁。将样品置于水槽中的升降台上,通过调整样品高度,使激光束聚焦在玻璃与铜膜的接触平面上。向水槽中注入去离子水,使水完全浸没铜层。试验时,首先使用 AutoCAD 软件设计所要加工的微槽样图;再将设计好的图形转换为激光加工系统配套软件能识别的绘图交换文件格式,并导入系统;最后设置相关激光加工参数,通过激光诱导等离子体背面刻蚀方法得到所需的结构。试验在标准大气压、室温状态和超净室环境中进行。

加工完成后,将样品置于三氯化铁溶液中,以去除剩余的铜膜。最后将样品置于去离子水中进行超声波清洗 5 min,并烘干。采用美国 Veeco 公司的 Dektak150 型表面轮廓仪和日本 Olympus 公司的 LEXT OLS4500 激光共聚焦显微镜观察所刻蚀槽体的形貌,测量槽体宽度、深度和槽底的粗糙度。

3 试验结果与分析讨论

3.1 激光诱导等离子体背部刻蚀机理

Pyrex7740 玻璃对紫外激光的透射率约为 93%^[11],激光束可透过玻璃聚焦在铜膜与玻璃的接触面上,绝大部分能量被铜膜吸收。铜膜表面的自由电子吸收光子使自身能量增加,然后通过碰撞把能量传递给晶格,在极短的时间内,这部分能量转化为热能,使接触面附近铜的温度急剧升高。当铜靶材进一步吸收激光能量并达到蒸发温度时,铜材料开始发生汽化。汽化的铜通过逆韧吸收机制继续吸收入射的激光能量并形成等离子体,使温度继续升高。当吸收的能量达到某一特定值时,等离子体会发生局部微爆炸,离子、分子、电子等粒子的动能可以达到 100 eV,等离子体温度高达 10⁴ K^[11]。在爆炸过程中,粒子迅速到达玻璃表面,将能量传递给玻璃,玻璃以汽化的形式被除去。

3.2 激光能量密度对平均刻蚀深度的影响

设置振镜的扫描路径,选择合适的激光参数,就能得到所需的刻蚀结构。图 2 所示为刻蚀结构中的一条微沟槽,三维形貌仪测得沟槽截面的平均深度为 2.31 μm,平均宽度为 76.7 μm,槽底粗糙度为 55 nm,而加工前的玻璃表面粗糙度为 20 nm,二者非常接近。

在紫外激光器平均输出功率 $P_0 = 14$ W、脉冲重复频率 $f_p = 20$ kHz 的条件下,单个脉冲的能量 $E = 0.7$ mJ。根据高斯光斑能量密度的计算方法^[12],可以得出与光束中心距离为 r 处的激光能量密度为

$$\Phi(r) = \Phi_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right), \quad (1)$$

式中 $\Phi_0 = 2E/\pi\omega_0^2$ 为最大激光能量密度, ω_0 为 1/e² 强度处的光斑半径。 ω_0 处激光束的能量密度为

$$\Phi(\omega_0) = \Phi_0/e^2. \quad (2)$$

将试验测得的数据代入(1)、(2)式,计算得出作用于样品的激光能量密度约为 4.16 J/cm²。

当刻蚀次数为 20 时,激光能量密度与平均刻蚀深度的关系如图 3 所示。图 3 中的曲线可以分成三部分,部分①的激光能量密度小于 1.54 J/cm²,没有达到刻蚀阈值,Pyrex7740 玻璃表面几乎观测不到深度变

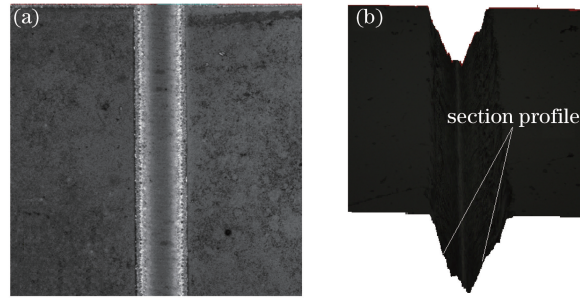


图2 激光共聚焦显微镜下微沟槽形貌。(a)二维;(b)三维

Fig. 2 Morphology of microgroove under confocal laser microscope. (a) Two dimension; (b) three dimension

化;部分②与部分③均为通过调整平均输出功率和脉冲重复频率,能量密度达到刻蚀阈值后的槽深变化,随着激光能量密度的增大,样品平均刻蚀深度增加,但部分③的刻蚀率明显比部分②的小。可以看出,用铜膜作为吸收层的水辅助激光诱导等离子体背部刻蚀 Pyrex7740 玻璃的能量密度阈值在 $1.54\sim 2.1\text{ J/cm}^2$ 之间,与激光直写方法刻蚀光学透明材料相比,能量密度阈值降低了一个数量级^[13]。

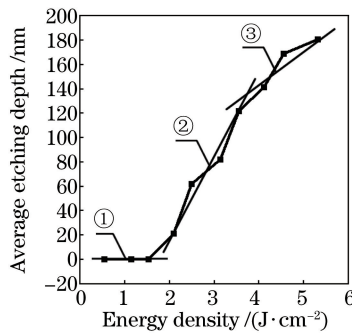


图3 平均刻蚀深度与激光能量密度之间的关系

Fig. 3 Average etching depth versus laser energy density

3.3 激光加工次数对平均刻蚀深度的影响

由于激光扫描振镜加工系统很难实现单脉冲加工,因此采用激光叩击打孔的方式。加工次数越多,脉冲数量越多,且二者成一定的倍数关系。通过测量加工后的孔深,计算得到相应的平均刻蚀深度。图4所示为激光叩击加工得到的二维和三维孔形貌。同时,试验发现,在激光加工过程中,水的浸入对平均刻蚀深度有较大的影响。

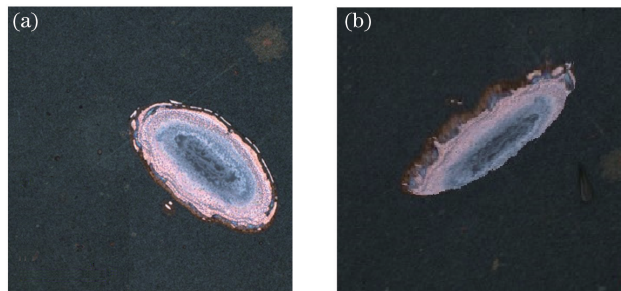


图4 激光叩击加工孔形貌。(a)二维;(b)三维

Fig. 4 Morphologies of laser percussion hole. (a) Two dimension; (b) three dimension

当能量密度为 3.4 J/cm^2 时,在水和空气中,激光叩击加工次数对 Pyrex7740 玻璃的平均刻蚀深度的影响如图5所示。可以看出,第一次叩击加工后,平均刻蚀深度较低,且空气中的平均刻蚀深度要大于水中的,这是由于水吸收了部分激光能量,减少了对玻璃的刻蚀。在第二次加工时,两者的平均刻蚀深度均达到最大值,这是由于第一次加工后,热量的累积效应对第二次加工有促进作用。由于铜膜的减少,等离子体减少,且产生的玻璃残渣对激光能量的吸收产生阻碍,两者的平均刻蚀深度在两次加工后都逐渐下降。在前七次刻

蚀中,空气中的平均刻蚀深度均大于水中的;第八次加工后,空气中的刻蚀量越来越少,而水中的刻蚀量逐渐趋于一个稳定值(约为 $2.8 \mu\text{m}$)。这是由于在空气中,随着加工的进行,玻璃刻蚀越来越深,铜膜耗尽,且玻璃残渣产生堵塞效应,因此起刻蚀作用的等离子体越来越少;但在水中进行刻蚀时,水会进入到已刻蚀区域,带走部分玻璃残渣,且水蒸气继续吸收激光能量,也能产生等离子体,同时,玻璃下方的水对等离子喷发的方向起到了一定的约束作用,故能达到持续刻蚀的目的。

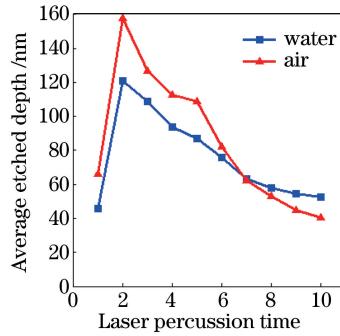


图5 激光叩击加工次数对平均刻蚀深度的影响

Fig. 5 Average etched depth versus laser percussion times

3.4 Pyrex7740 玻璃十字型微流控芯片的加工

典型的微流控芯片通道构型为十字型,适用于微量进样后的毛细管电泳分离,如图6所示。在图6(a)中,横向短通道为试样通道,竖向长通道为分离通道,试样通道左侧的液池中装有试样,其他三个液池中均装有分离缓冲液。芯片面积一般为平方厘米量级,通道宽度为 $20\sim 100 \mu\text{m}$,深度为 $10\sim 30 \mu\text{m}$,液体的总体积多在纳升量级^[14]。

十字沟槽结构简单,为了便于在显微镜下观测完整的结构,将原尺寸为 $60 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的十字沟槽按比例缩小为 $1.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。采用的激光能量密度为 5.5 J/cm^2 ,扫描速度为 20 mm/s ,脉冲频率为 25 kHz ,加工次数为 500,加去离子水辅助刻蚀,得到的缩小型十字通道微流控芯片的二维形貌如图6(b)所示,局部三维放大和深度轮廓如图7所示。可以看出,刻蚀边缘齐整,无明显的崩边现象,底面质量好。用三维形貌仪测得沟槽宽度为 $77.8 \mu\text{m}$,刻蚀深度为 $20.4 \mu\text{m}$,满足 Pyrex7740 玻璃十字型微流控芯片的加工要求。

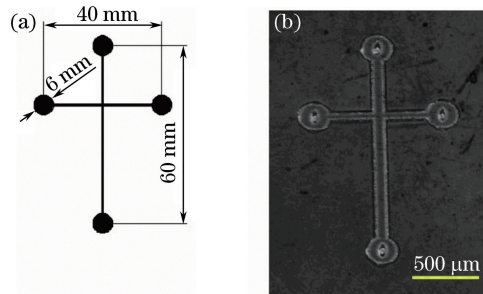


图6 十字通道微流控芯片。(a)结构简图;(b)激光刻蚀得到的缩小的芯片二维形貌

Fig. 6 Cross-channel microfluidic chip. (a) Structural diagram; (b) two-dimensional morphology of scaled-down chip processed by laser etching

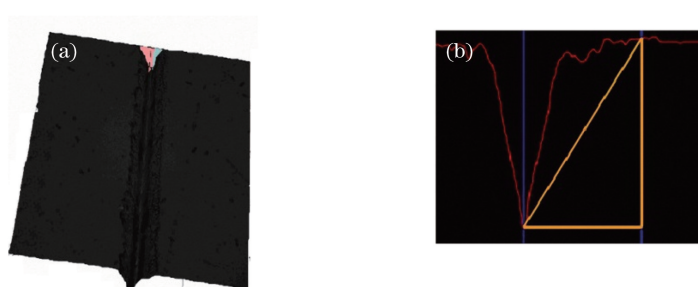


图7 十字通道微流控芯片的(a)局部三维放大图及(b)深度轮廓

Fig. 7 (a) Local enlarged view and (b) depth profile of cross-channel microfluidic chip

4 结 论

采用水辅助激光诱导等离子体背面刻蚀的方法对 Pyrex7740 玻璃进行了加工,该方法的刻蚀阈值较低,解决了传统加工中精度低、易崩边、刻蚀深宽比小、易引入污染杂质、加工效率低等问题。试验结果表明,激光能量密度越高,刻蚀率越大;刻蚀次数越多,刻蚀深度越大;在有水辅助的情况下,可实现持续刻蚀;在没有水辅助的情况下,当激光能量密度为 3.4 J/cm^2 时,最大刻蚀深度为 $2.8 \mu\text{m}$ 。采用该方法可得到刻蚀边缘齐整、无明显的崩边、底面质量好的缩小型十字通道微流控芯片。除了 Pyrex7740 玻璃,该方法也可以用于石英玻璃、水晶、透明陶瓷等其他光学透明材料的微结构刻蚀。

参 考 文 献

- [1] Wang Weikang, Yuan Weizheng, Ren Sen, *et al.* Research on Pyrex7740 glass deep etching mask[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2014, 33(6): 15-18.
王伟康, 苑伟政, 任森, 等. Pyrex7740 玻璃深刻蚀掩模研究[J]. *传感器与微系统*, 2014, 33(6): 15-18.
- [2] Malhotra R, Saxena I, Ehmann K, *et al.* Laser-induced plasma micro-machining (LIPMM) for enhanced productivity and flexibility in laser-based micro-machining processes [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2013, 62(1): 211-214.
- [3] Zhang Jinwen, Yang Huabing, Jiang Wei, *et al.* Fabrication of via-hole on Pyrex7740 glass wafer by HF wet-etching technique[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2011, 17(6): 596-599.
张锦文, 杨化冰, 蒋巍, 等. Pyrex7740 玻璃通孔湿法腐蚀技术研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2011, 17(6): 596-599.
- [4] Ming Anjie, Li Tie, Liu Wenping, *et al.* Investigation on deep etching of Pyrex7740 glass [J]. *Microfabrication Technology*, 2007(1): 51-55.
明安杰, 李铁, 刘文平, 等. Pyrex7740 玻璃深刻蚀研究[J]. *微细加工技术*, 2007(1): 51-55.
- [5] Xu Xiaoxin, Gao Xiang, Xu Jing, *et al.* Pyrex glass wet deep etching and surface wiring[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2007, 13(6): 566-571.
许晓昕, 高翔, 徐静, 等. Pyrex 玻璃的湿法深刻蚀及表面布线工艺[J]. *功能材料与器件学报*, 2007, 13(6): 566-571.
- [6] Matsuo S, Sumi H, Kiyama S, *et al.* Femtosecond laser-assisted etching of Pyrex glass with aqueous solution of KOH [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9758-9760.
- [7] Pallav K, Saxena I, Ehmann K F, *et al.* Comparative assessment of the laser-induced plasma micromachining and the ultrashort pulsed laser ablation processes[J]. *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, 2014, 2(3): 031001.
- [8] Hopp B, Vass C, Smausz T, *et al.* Laser induced backside dry etching of transparent materials[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 7922-7925.
- [9] He F, Cheng Y, Xu Z Z, *et al.* Direct fabrication of homogeneous microfluidic channels embedded in fused silica using a femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(3): 282-284.
- [10] Chen Jimin, He Chao, Zhou Weiping, *et al.* Fabrication of binary diffractive optical element by fiber laser induced backside dry etching[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2012, 20(1): 31-37.
陈继民, 何超, 周伟平, 等. 光纤激光诱导背面干法刻蚀制备二元衍射光学元件[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(1): 31-37.
- [11] Wang Can. A study on laser etching and polishing quartz glasses technology[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
王灿. 激光刻蚀抛光石英玻璃工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [12] Bonse J, Wrobel J M, Krüger J, *et al.* Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air[J]. *Applied Physics A*, 2001, 72(1): 89-94.
- [13] Ehrhardt M, Raciukaitis G, Gecys P, *et al.* Laser-induced backside wet etching of fluoride and sapphire using picosecond laser pulses[J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(2): 399-404.
- [14] Guan Xueqiang. Research of microfluidic chip manufacturing method based on rapid prototype technology [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2005.
关学强. 基于快速成型技术的微流控芯片制造方法研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2005.