

激光与光电子学进展

飞秒激光辅助化学刻蚀透明材料微孔加工研究进展

王宇¹, 夏博^{1,2*}, 万露露¹, 李春杨¹¹石河子大学机械电气工程学院, 新疆 石河子 832003;²兵团工业技术研究院, 新疆 石河子 832003

摘要 飞秒激光辅助化学刻蚀加工技术在高质量、高深径比、高可控性的微孔加工方面独具优势,为微孔的制备提供了新的途径和方法。在微全分析系统、光纤中的三维光流控系统、谐振器制造中具有很大的应用潜力。本文综述了近年来飞秒激光辅助化学刻蚀加工透明介质材料的研究进展,包括飞秒激光改性区对刻蚀速率影响、强酸强碱化学溶液对刻蚀效果的影响、化学刻蚀步骤工艺的优化、飞秒激光辅助化学刻蚀加工方法的应用等,总结了飞秒激光辅助化学刻蚀微通道、结构加工机理以及工艺等方面面临的挑战,并对今后的研究重点进行了展望。

关键词 激光光学; 飞秒激光; 化学刻蚀; 透明材料

中图分类号 TN205

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1900009

Study on Femtosecond Laser Assisted Chemical Etching of Transparent Materials

Wang Yu¹, Xia Bo^{1,2*}, Wan Lulu¹, Li Chunyang¹¹College of Mechanical and Electrical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China;²Industrial Technology Research Institute, XPCC, Shihezi 832003, Xinjiang, China

Abstract Femtosecond laser-assisted chemical etching technology has unique advantages in high quality, high depth to diameter ratio and high controllability of microporous processing, which provides a new way and method for the preparation of microporous. It has great application potential in micro total analysis system, three-dimensional optical flow control system in optical fiber and resonator manufacturing. In this paper, the research progress of femtosecond laser-assisted chemical etching for transparent media materials in recent years is reviewed, including the effect of femtosecond laser-modified zone on etching rate, the effect of strong acid and strong alkali chemical solution on etching effect, the optimization of chemical etching process, and the application of femtosecond laser-assisted chemical etching. The challenges faced by femtosecond laser-assisted chemical etching of microchannels, structure processing mechanism, and technology are summarized, and the research focus in the future is prospected.

Key words laser optics; femtosecond laser; chemical etching; transparent material

1 引言

微通道在航空航天、高灵敏度光纤传感器、生物工程、三维集成电路封装等领域具有广泛应用。尤其是较大长径比的微通道是微全分析系统(μ -TAS)和其他微流体系统(MS)或装置的关键结构。例如近年来生物、化学、制造领域的一个研究热点——芯片实验室

(LOCs),就是属于微全分析系统的一个重要的分支。芯片实验室利用微通道对生物或化学液体样本进行传输或分离,有着检测灵敏度高和分析速度快的优点^[1]。典型的芯片实验室成品结构,用于细菌的行为监测、微流体病毒检测系统^[2]。由于芯片实验室极小化和集成化的能力,造就了生命科学质的飞跃。

透明介质材料(如石英玻璃、有机玻璃等)具有较

收稿日期: 2021-08-19; 修回日期: 2021-10-08; 录用日期: 2021-10-19

基金项目: 石河子大学青年教师科研能力提升计划项目(ZZZC201739B)、石河子大学高层次人才项目(RCSX201737)

通信作者: *xiabo@shzu.edu.cn

好的光学、热学和化学特性,是构建许多芯片实验室系统最为理想的基底^[3]。其次,可以利用光学表征,通过聚焦光学的分辨率,避免微全分析系统任何位置的光致发光。但是玻璃属于硬脆性材料,具有脆性高、断裂韧性低的特点,材料的弹性极限和强度非常接近^[4-5]带来了其加工难题,尤其是精细加工。在微纳加工制造中,不同的特种加工技术已遍地开花,尤其微通道制造方面也逐渐走向成熟。例如,超声波加工^[6]、电子束加工、电火花加工、电化学腐蚀以及激光加工。激光打孔作为一种新型加工方法被广泛研究,激光加工微通道通过能量堆积来升高工件受照射位置温度,从而引起材料熔化、气化及电离,形成孔。其具有无接触、加工灵活、成本低、加工速度快、可加工孔径小等优点。飞秒激光经常在透明材料上制造各种光子器件^[7],如:玻璃、晶体和聚合物。玻璃和晶体因其纯度高而成为波导、有源器件、滤波器和谐振器等飞秒激光微加工设备的基材。

为了进一步提高微通道加工的效率、质量,得到深径比更大的微通道结构,飞秒激光改性与化学刻蚀结合(FLICE)的加工方法走进研究学者的视线。在 2001 年 Marcinkevičius 等^[8]证明了通过简单的两步操作(飞秒激光辐照和随后的刻蚀)在二氧化硅内部实现三维微通道制造的可能性。FLICE 技术对于直接写入大块熔融石英玻璃^[9]和光纤中的三维(3D)光流控系统^[10-13]、谐振器(<10 μm)具有很大的应用潜力。用激光修饰形成的纳米光栅容易受到氢氟酸(HF)或氢氧化钾(KOH)刻蚀,产生近光学光滑表面(表面粗糙度约为 10 nm)^[14-17]。

本文综述了近年来飞秒激光辅助化学刻蚀加工透明介质材料的研究进展,包括飞秒激光改性区对刻蚀速率影响、强酸强碱化学溶液对刻蚀效果的影响、化学刻蚀步骤工艺的优化、飞秒激光辐照辅助化学刻蚀加工方法的应用等,总结了飞秒激光辅助化学刻蚀微通

道、结构加工机理以及工艺等方面面临的挑战,并对今后的研究重点进行了展望。

2 激光辅助化学刻蚀加工机理及应用研究

国内外研究学者在透明介质材料上对飞秒激光加工微结构的优越性及其机理(如等离子体膨胀、雪崩电离、激光能量与材料的相互作用等)进行了大量的研究(图 1^[7]),为了得到更高的表面质量以及实现加工过程的高一致性、可控性,激光辅助化学刻蚀的加工方法顺势而生,因此对其加工机理的研究成为学者们关注的热点。

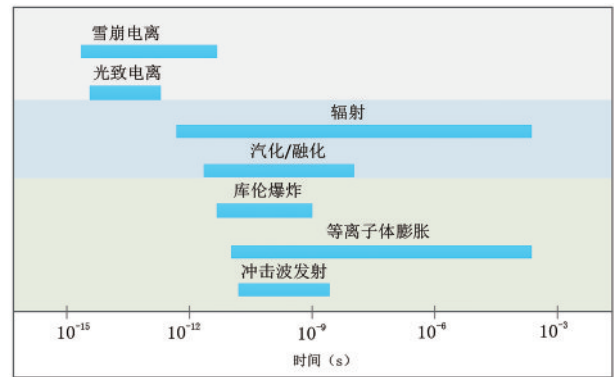


图 1 飞秒激光脉冲与透明材料相互作用物理现象的时间尺度^[7]

Fig. 1 Time scale of the physical phenomena of the interaction between femtosecond laser pulses and transparent materials^[7]

2.1 激光辐照透明介质材料的机理研究

飞秒激光微加工透明材料时光子吸收具有很强的非线性。在这个过程中光能被转移到材料中,电离出大量的电子,进而将能量转移到晶格。如图 2(a)所示,由于辐照材料经历相位或结构的改变,留下局部永久的折射率变化,甚至一个空洞^[7]。

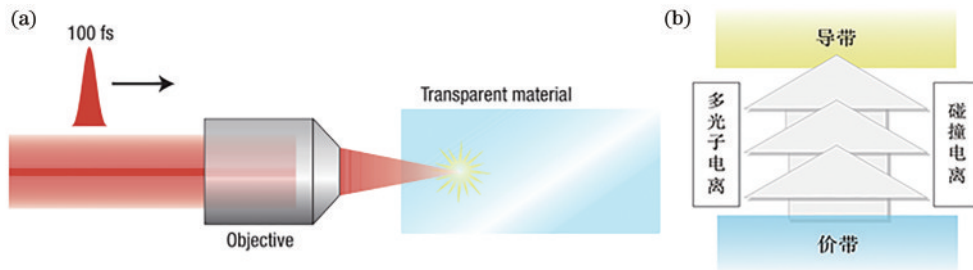


图 2 激光辐照透明介质材料的机理。(a)激光入射透明材料的原理图^[7]; (b)电子激发到导带^[18]

Fig. 2 Mechanism of laser irradiation of transparent dielectric materials. (a) Schematic diagram of laser incident transparent material^[7]; (b) electrons are excited to the conduction band^[18]

透明物质对激光能量的非线性吸收过程中,“非线性光电离”和“雪崩电离”两类非线性电离机制起主要作用。图 1 显示了飞秒激光微加工中涉及的一些相关物理过程的时间尺度。在飞秒尺度范围内,激光脉冲

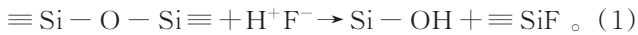
电场强度极高,脉冲光子具有很高的简并度,材料价带的束缚电子可以同时吸收多个光子,完成从价带到导带的跃迁[图 2(b)^[18]],转变成自由电子。电子吸收的部分光能在皮秒时间尺度上转移到晶格。在纳秒尺度

范围内,压力或冲击波从密集的热焦点体积中分离出来^[19]。在微秒时间尺度上,热能扩散出焦点体积,发生相变。飞秒激光烧蚀透明电介质材料通过多种电离机制(多光子电离、隧道电离及雪崩电离),吸收光子能量产生自由电子;之后,电子能量传递到晶格,经过熔化、气化或库仑爆炸等机制去除材料。

2.2 强酸溶液中化学刻蚀辐照区的机理研究

飞秒激光辅助化学刻蚀方法是利用激光在透明介质内部预先形成折射率变化或纳米光栅等改性结构,在这些结构的基础上利用改性前后刻蚀速率的差异实现微孔与微通道的制备^[20]。在此项工艺中需要探讨的问题,主要是激光辐照区域的化学蚀刻机制与未辐照区域的蚀刻机制有何不同^[21]。化学蚀刻过程是两个同时发生的现象的组合,包括刻蚀剂沿辐照区域的扩散和刻蚀剂与材料接触产生的化学腐蚀^[22]。例如,在二氧化硅(SiO_2)中,重要的步骤是通过强酸中离子键的攻击来裂解 Si—O—Si 键,常用的酸性溶液如 HF、硝酸(NH_4)或二者按不同比例的混合溶液等。

关于硅玻璃的 HF 刻蚀率,Agarwal 等^[23]揭示了更高的刻蚀率与玻璃的虚拟温度的增加有关,也就是说与玻璃内部更大的密度有关。可以合理地假设,飞秒激光照射获得的二氧化硅的致密化是其对 HF 刻蚀敏感性更高的原因。其反应方程如下:



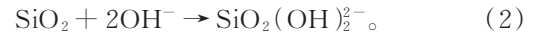
其次,在激光辐照区由于应变形成 Si—O—Si 键,容易受到 HF 的攻击,辐照区的溶蚀会增强。

2.3 强碱溶液中化学刻蚀辐照区的机理研究

尽管 HF 在工业上广泛应用于玻璃蚀刻和硅表面的氧化物去除,但暴露在高毒性和腐蚀性试剂下对人体是极其有害的。因此,危害小、环境友好的蚀刻试剂氢氧化钾被探索出来。首先是由 Juodkakis 等^[24]研究团队将 KOH 蚀刻技术应用到蓝宝石上。之后 Kiyama 等^[21]团队发现 KOH 溶液应用于玻璃 SiO_2 的蚀刻,对于飞秒激光改性区域可以有更高的蚀刻选择性。

Fukata 等^[25]、Boero 等^[26]、Miura 等^[27]在之前的研

究中指出二氧化硅和硅酸盐玻璃在飞秒激光照射下形成了富硅结构或 Si—Si 键,飞秒激光辐照的材料中局部高温、高压和激波的产生对富硅结构的形成非常重要。将 SiO_2 材料改性为富硅结构可以加速 KOH 刻蚀的析氢提供过程,这种改性类型必然是刻蚀速率提高的原因。当熔融石英通过多光子吸收将其电离时,电子跃迁到导带,而价带便形成空穴。通过电子-声子相互作用,价带顶部的空穴和导带的电子形成一个偶极子:自陷极子,而原来的硅-氧结构被破坏,形成新的缺陷 E' 心($\equiv \text{Si}^*$),随着时间的推移,该缺陷会衰变进一步形成氧空位^[28]。这意味着二氧化硅向富硅结构的转变也可能是辐照区折射率增加的原因,除了上述的致密化。Si—Si 键形成的意义在于,其很容易受到 KOH 刻蚀剂中 OH^- 攻击^[29]。已知 SiO_2 在 KOH 水溶液中的溶解是通过下列反应方案进行:



Kiyama 等^[21]还指出的另一种可能性是飞秒激光诱导的 SiO_2 材料改性,形成 SiO_x ($x < 2$),这可能会增加辐照区域的反应性,特别是对 OH^- 的反应性。研究者们对激光辅助化学刻蚀机理的探讨,为实现高质量、高可控性的微孔加工工艺夯实了基础。

2.4 激光辅助化学刻蚀技术应用

西安交通大学的陈烽团队探究一种基于飞秒激光辅助湿法刻蚀制造出微透镜阵列的方法,与传统的微透镜阵列制作方法相比,该方法无需掩模、低成本,通过控制激光参数与化学刻蚀参数,就可灵活地改变透镜的大小、形状和填充因子^[30-31]。在之后的研究^[32]中利用 FLACE 与精密玻璃成型工艺结合制造无间隙微透镜阵列 (MLA)。如图 3 所示,利用 FLACE 花费 1 h,制备出大面积具有良好的表面质量和均匀性凹面区域,大大提高了制造微透镜阵列工艺的效率。也有研究者^[33]将此工艺技术与多种技术的结合,不仅提高了飞秒激光的加工效率,得到良好的表面质量,还赋予了微透镜阵列表面的水下超疏油性、拒油性能以及良好的机械耐久性。

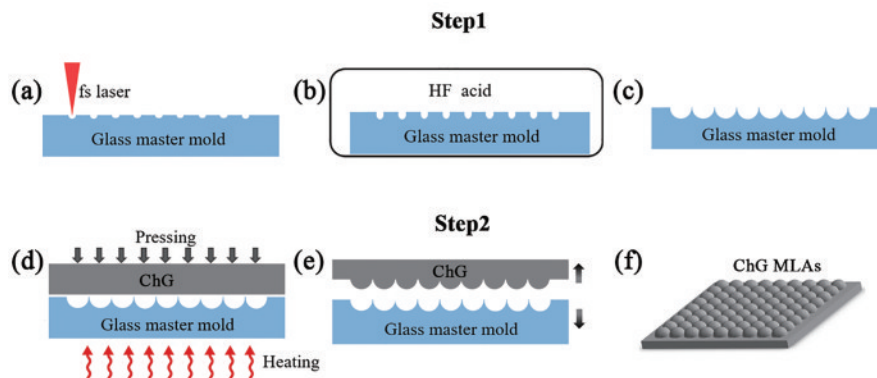


图 3 制造工艺示意图^[32]

Fig. 3 Schematic diagram of manufacturing process^[32]

Haque 等^[34]利用 FLACE 技术在熔融二氧化硅中精确制造了堆叠和波导耦合开放的谐振腔,相同空腔的共振耦合呈现出比单个法布里-珀罗干涉仪更强、更窄的光谱共振波段,使其拥有更好的反射与透射能力。Lu 等^[35]利用化学刻蚀能够有效的处理 K9 玻璃表面的压痕、划痕,使得材料损伤性能得到显著提升。Largani 等^[36]将 FLACE 技术用于制作光纤表面一侧具有波纹光滑边缘的长周期光纤光栅(LPFG),通过控制刻蚀时间和入射激光的能量,可以控制烧蚀区周期和深度,得到特定的直径。此外,国内中国科学院上海光学精密机械研究所、中国科学院、吉林大学、西安交通大学、上海交通大学、北京理工大学、北京工业大学等众多课题组也对该方法进行了拓展研究,并广泛用于微流体器件及微结构的加工。该工艺不仅是一个绿色工艺,更是一个经济的制造过程,可用于制造可调滤波器 and 力传感器应用。

3 激光参数对 FLICE 加工的影响

在飞秒激光辅助化学刻蚀加工过程中,第一阶段激光参数直接影响着改性区域的形成,从而间接影响化学刻蚀效率,第二阶段的化学刻蚀参数直接决定微孔的刻蚀效率。虽然对改性区域与化学刻蚀之间是否存在某种联系从而决定刻蚀效果的研究较少,但是关于激光参数、化学参数对透明介质材料刻蚀效率的影响研究从未停止。通过控制激光功率和蚀刻参数,可以得到各种不同的悬空结构^[37]。Matsuo 等^[38]证明了湿法刻蚀的有效性,飞秒激光损伤区的刻蚀速率远高于未损伤区域的刻蚀速率,沿损伤线的蚀刻速率约为 $50 \mu\text{m}/\text{h}$ 。并表明石英的激光损伤区比普通非晶硅玻璃具有更强的可溶性,该技术适用于石英的三维微加工,有望为硬质、惰性透明材料的加工开辟新途径。

起初 Marcinkevicius 等^[8]为了解决光敏玻璃的化学活性壁在微通道制造中,出现的污染阻碍了微全分析系统的操作问题,提出了通过在二氧化硅玻璃中直接进行三维微细加工的方法。该方法分为两步骤:1) 聚焦飞秒激光脉冲在硅玻璃内部写入预先编程的三维(3D)图形,如图 4 所示(h 是垂直通道的长度);2) 在质量分数为 5% HF 酸水溶液中刻蚀辐照后的

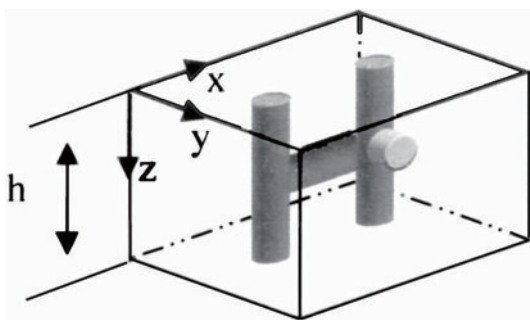


图 4 三维图形的示意图^[8]

Fig. 4 Diagram of 3D graphics^[8]

硅。飞秒激光辐照 2 min,在体积分数 5% HF 酸水溶液中蚀刻 3 h,如图 5 所示。为了便于比较,图 5(a)~(c)为刻蚀 2 h 后的图案,图 5(d)为刻蚀 3 h 后的图案,不难看出,在样品中形成了垂直的直管,测量到其最大开口直径约为 $12 \mu\text{m}$,沟槽的长度为 $120 \mu\text{m}$ 。并在刻蚀的第 1 h 和第 2 h 之间,得到最高的蚀刻率为 $6.5 \mu\text{m}/\text{h}$ 。

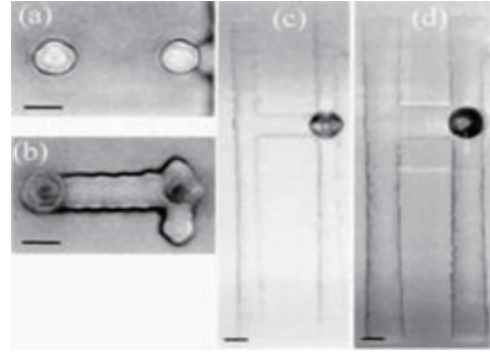


图 5 三维结构的光学透射图像^[8]

Fig. 5 Optical transmission image of 3D structure^[8]

由于毛细管力的作用,酸溶液沿着所制备图案的垂直通道渗透到二氧化硅中。酸渗透深度与通道宽度变化的比值在刻蚀的第一个小时比第二个小时大 20 倍,这种特性对制造高纵横比的微结构是极其有利的,形成了初期激光辅助化学刻蚀的加工工艺。并引起了更多的学者从不同方面对激光辅助化学刻蚀的加工制造微结构高效性、高一致性的探索。

3.1 激光能量与通量

丛启东等^[39]对不同能量密度的激光诱导化学刻蚀进行了研究。随着激光能量密度的增加,石英玻璃的刻蚀效果显著。如图 6 所示,激光能量密度与刻蚀效率(刻蚀材料去除的平均深度)之间存在密切的线性关系:a 阶段(能量密度为 $16\sim 24 \text{ J}/\text{cm}^2$),效率增加不明显;b 阶段(能量密度为 $24\sim 42 \text{ J}/\text{cm}^2$)刻蚀效率明显增加,由于该阶段材料与刻蚀剂之间产生强烈的化学反应;c 阶段(能量密度为 $42\sim 46 \text{ J}/\text{cm}^2$),效率降低的原

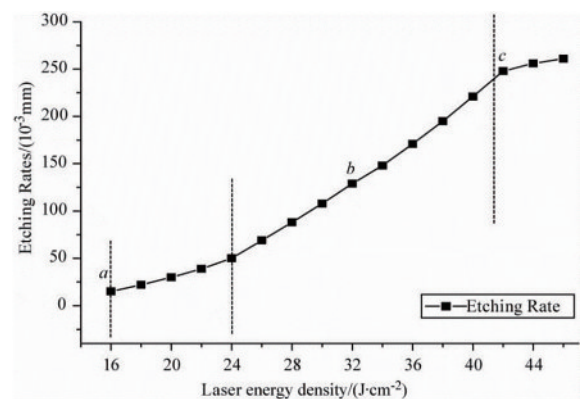


图 6 激光对石英玻璃的刻蚀效率与激光能量密度的关系^[39]

Fig. 6 Relationship between laser etching efficiency of quartz glass and laser energy density^[39]

因是化学反应趋于饱和。

Corbari 等^[40]则探究出影响刻蚀效率大小的一个因素是激光通量(图 7),其研究团队利用飞秒(fs)激光与皮秒(ps)激光辐照硅玻璃进行改性,随后进行化学刻蚀制作纳米光栅与微通道。着重从延迟、刻蚀速率和刻蚀区域的形貌等方面,讨论了飞秒激光用于偏振敏感元件制造或两步加工的适用性。此外,应力积累

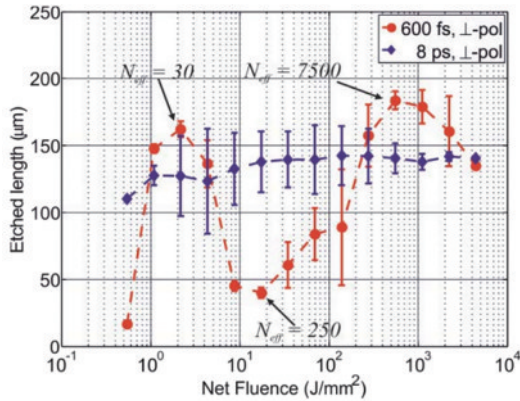


图 7 fs 和 ps 激光在 2.5% HF 刻蚀液中处理 80 min 后制备的二氧化硅微通道长度的比较^[40]

Fig. 7 Comparison of the length of silica microchannels prepared by fs and ps laser in 2.5% HF etching solution for 80 min^[40]

和玻璃致密化可以加速二氧化硅的刻蚀速率的观点^[41]被进一步研究。在飞秒状态下,利用内部脉冲拉伸器将初始激光脉冲持续时间从 300 fs 拉伸到 600 fs。在二氧化硅板上辐照,之后用质量分数 2.5% 氢氟酸腐蚀样品 80 min,形成微腔如图 8 所示,从形貌特征来看,飞秒激光加工的通道呈现规则的表面,且轮廓清晰。试验得知,飞秒激光辐照范围内,在低通量和高通

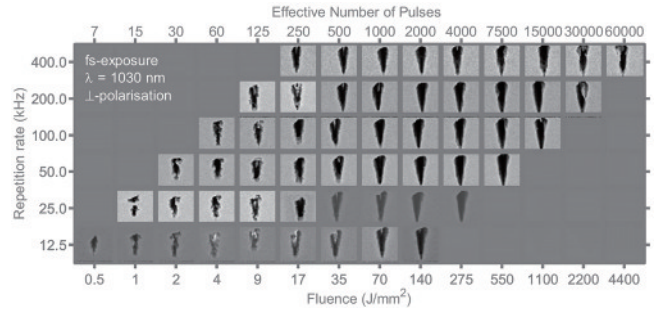


图 8 600 fs 激光照射、2.5% HF 蚀刻 80 min 下,蚀刻微通道开口图像^[40]

Fig. 8 Images of etching microchannel openings with a 600 fs laser irradiation and 2.5% HF for 80 min^[40]

量的状态下,都可以得到最大的刻蚀长度。

3.2 脉冲序列

为得到更好的刻蚀效果,越来越多的人在激光辐照(改性)阶段进行探索,通过激光时域和空间调控进一步提高所加工微孔形貌的可控性和加工效率。Du 等^[42]通过脉冲整形,获得更小的脉冲序列。使用减小的脉冲序列预辐照的弹坑经过化学刻蚀之后,其刻蚀速率提高了 18 倍。Liu 等^[43]利用飞秒激光双脉冲辐照熔融石英,后进行 HF 溶液刻蚀,最终形成微孔结构,如图 9(a)、(b)所示。研究发现,在相同试验条件下,双脉冲照射区域的刻蚀速率比常规脉冲照射区域的刻蚀速率高 10 倍左右。当辐照脉冲能量为 0.5 μJ 时,如图 9(c)、(d)所示,激光扫描速度为 5~20 μm/s 时,其刻蚀效率达到 120 μm/h。在脉冲能量与扫描速度不变的情况下,随着激光能量的增大,刻蚀效率也在提高。同时,双脉冲的脉冲能量分布比与刻蚀速率也存在关系。当第一次脉冲能量与第二次脉冲能量之比为 1:1 时,刻蚀率最佳。

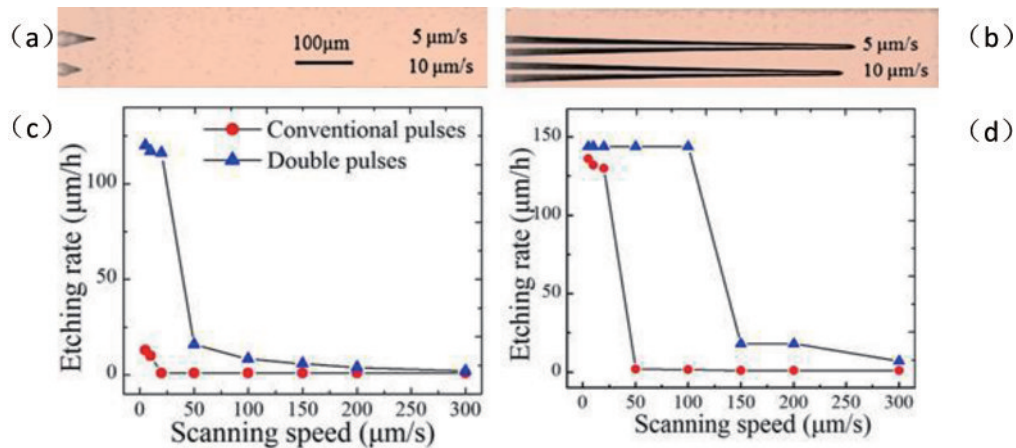


图 9 (a)常规脉冲和(b)双脉冲辐照的刻蚀微通道的显微图像;(c)常规脉冲和(d)双脉冲刻蚀速率与激光扫描速度的关系^[43]

Fig. 9 Microscopic images of etched microchannels irradiated by (a) conventional pulses and (b) double pulses; relationship between etching rate of (c) conventional pulse and (d) double pulse^[43]

在双脉冲加工影响刻蚀效率的研究中,2018 年 Wang 等^[44]发现与传统的单脉冲相比,双脉冲加工增

大了长宽比,最大长宽比达到 23:1,几乎增加了 10 倍。对于双脉冲引起的刻蚀深度增加(图 10),给出了两个

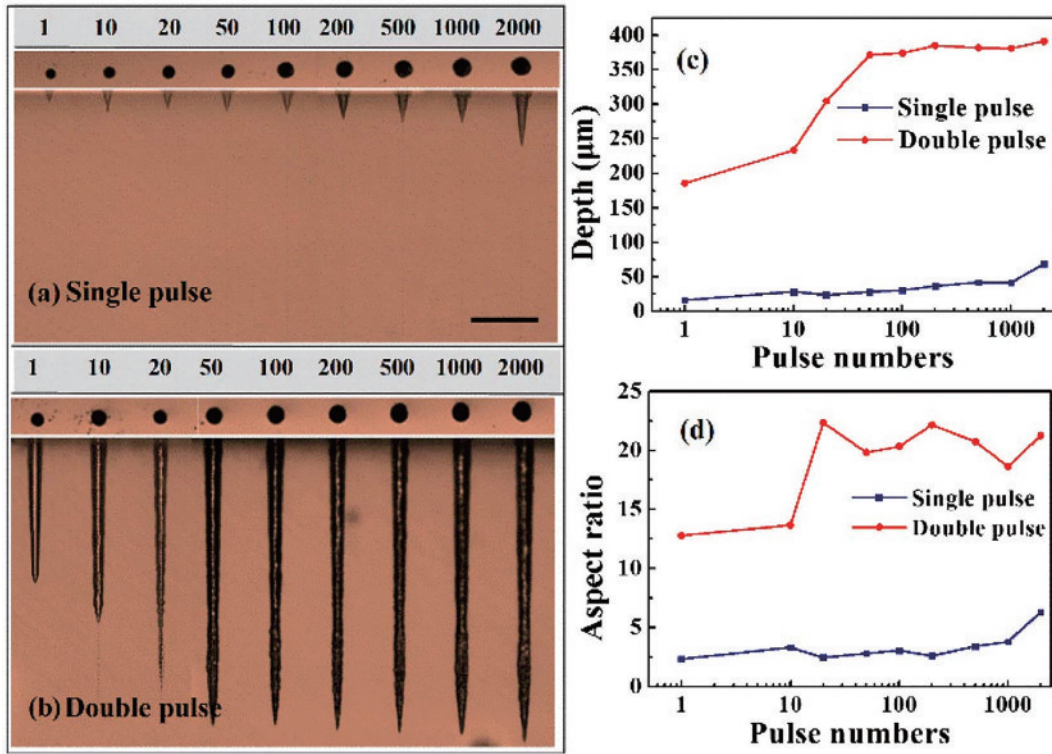


图 10 利用脉冲数变化的贝塞尔光束预辐照,在 5% HF 水溶液中刻蚀的微通道形态演变。(a)单脉冲;(b)脉冲延迟为 10 ps 的双脉冲序列;(c)脉冲数量与深度关系;(d)脉冲数量与速率的关系^[44]

Fig. 10 Morphological evolution of microchannels etched in 5% HF aqueous solution by preirradiation with a pulse number varying Bessel beam. (a) Single pulse; (b) a double pulse sequence with a pulse delay of 10 ps; (c) relationship between number of pulses and depth; (d) relationship between number of pulses and rate^[44]

方面的解释:激光诱导的结构变化和激光诱导的形态变化。在时域改变的基础上,进一步地,研究者结合空间整形技术,利用飞秒激光双脉冲-贝塞尔光束辐照熔融石英,再进行化学刻蚀的方法加工微孔。通过将高斯光束整形为贝塞尔光束延长聚焦光斑沿光传播方向长度,节约了光束与材料相对运动过程,提高了改性加工效率并利用时域整形优势提高光子能量的沉积效率,获得了高达 13 倍的刻蚀效率。Zhao 等^[45]发现双脉冲辐照区腐蚀速率远大于单脉冲辐照区,导致双脉冲材料去除量随时间的增加大大超过单脉冲。与相同工艺参数的常规单脉冲相比,时间成形的 fs 脉冲可以提高 37 倍的刻蚀速率,具有更好的可控制性和更高的质量。

3.3 偏振方向与扫描速度和方式

影响刻蚀速率的因素有很多,Wang 等^[46]发现激光功率存在最低值,当扫描功率过低时,刻蚀后表面不会形成微结构。同样地,选取合适的扫描速度才能获得连续均匀的微结构。Ho 等^[47]与其他学者从偏振方向、脉冲能量、扫描速度和扫描角度方面进行了试验研究。如图 11 所示,当扫描速度一定时,在 50~200 nJ 的辐照范围内,刻蚀速率较稳定达到 5.5 μm/min,并发现当偏振方向垂直时,其刻蚀速率优于平行、圆形偏振方向。此结论与 Kiyama 等^[21]用 KOH 刻蚀的结论一致

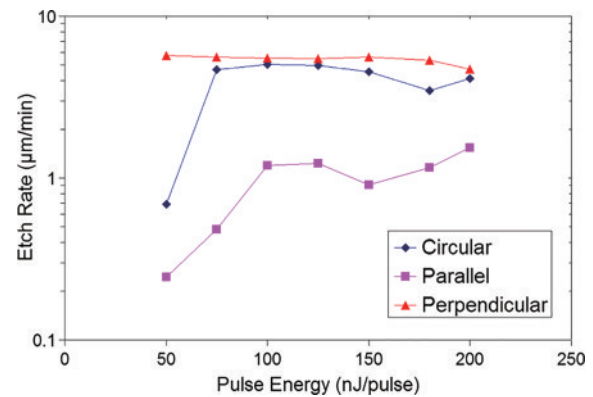


图 11 三种偏振的单激光修正轨道的刻蚀速率与脉冲能量的关系^[47]

Fig. 11 Etch rate of single laser modification tracks with three polarizations versus pulse energy^[47]

(图 12),在 KOH 溶液刻蚀中,激光的偏振方向对刻蚀速率是有影响的。垂直方向偏振的刻蚀速率,明显优于椭圆或平行方向。而随着扫描速度的增加,其刻蚀速率呈现降低趋势,其原因是随着扫描速度的增加,即减少激光辐照停留时间,材料修改量的预期降低。此外,刻蚀速率与激光偏振(线性)和扫描方向夹角(φ)有一定的关系,在 $\varphi=89^\circ\sim 91^\circ$ 时刻蚀速率最大。同一角度下,刻蚀速率随着扫描深度与激光能量而线性增加。

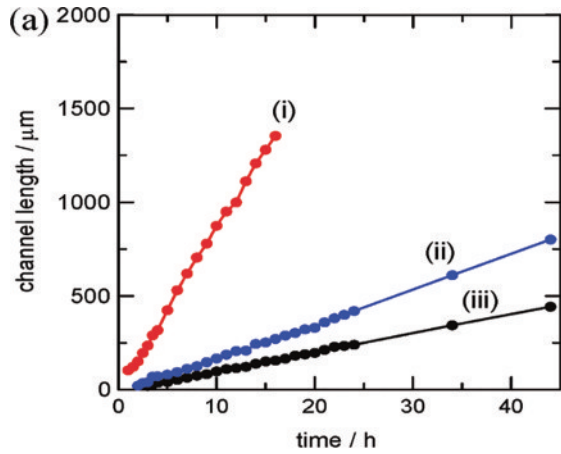


图 12 三种偏振激光(垂直、圆形、平行)的刻蚀速率对比^[21]
Fig. 12 Comparison of etching rates of three polarized lasers (vertical, circular, and parallel)^[21]

此外 Chu 等^[48]演示了利用飞秒双脉冲激光辅助偏振选择性刻蚀技术在熔融石英玻璃中制备微通道。通过优化双脉冲的偏振方向组合(PDC)和脉冲之间的时延,可以显著提高刻蚀速率。结果表明,用圆偏振光照射硅玻璃样品,改性材料的蚀刻速率比 H+H(平行+平行)的线偏振光提高了近一倍。对于 V+V(垂直+垂直),可获得高达 2 倍的增强。这与 Ho 等^[47]的研究结果有所差异,这也许是“单-双”脉冲引起的。此外,Chu 等^[48]还发现当两个脉冲具有不同的极化(一个线性,另一个圆形)时,刻蚀速率值不仅更高,而且与双脉冲时延无关。

对于材料厚度较大需要加工通孔的微结构,选择合适的扫描方式打孔,能极大地改善打孔质量、深度并提高加工效率。Dausinger^[49]对激光加工微孔方式进行研究,主要包括环切打孔和螺旋打孔。这两种打孔方式需要激光与材料发生相对位移,为了弥补旋切打孔在加工较厚工件上的不足,在旋切钻孔的基础上采用螺旋线扫描方式增加了深度方向的烧蚀进给运动,也就是螺旋打孔。Lee 等^[50]在铝硅酸盐玻璃基板上采用飞秒激光进行螺旋钻孔试验,得到质量较好的微孔侧壁及出入口。由于螺旋钻孔^[51]增加深度方向的进给,相比于旋切钻孔增加孔的深度,有利于获得高深径比的微孔的加工。陈亮等^[52]在研究飞秒激光对石英玻璃表面进行大深径比微型凹槽的刻蚀时,使用螺旋环切法,有效地增大微槽深径比。

当飞秒阶段烧蚀加工效率提高时,无疑是提高了整个飞秒激光辅助化学刻蚀的加工效率。此外,激光烧蚀阶段使用螺旋打孔方式,增加垂直于材料方向的烧蚀进给,获得的孔深更有利于化学刻蚀阶段的加工。

4 化学刻蚀参数对 FLICE 加工的影响

除了激光参数在改性阶段的影响,化学参数对微结构的形成也是至关重要的。所谓的化学参数包括:

刻蚀剂类型与刻蚀条件^[53]。刻蚀剂类型,就是探讨不同混合比例的酸溶液以及碱性溶液对微结构材料去除加工效率的影响。对于刻蚀条件来说,除了考虑刻蚀剂的浓度,还需要考虑刻蚀剂的物质状态、温度与刻蚀时间因素的影响。

4.1 刻蚀剂类型

对于不同类型的刻蚀剂是否影响刻蚀效率的问题, Ye 等^[54]研究了纯 HF 溶液及 BOF 溶液(HF 与 NH_4F 的混合溶液)不同刻蚀深度、刻蚀速率(单位时间内材料减少的重量)的变化。从试验结论(图 13)看出,在刚开始刻蚀的时候,不同浓度的 HF 溶液对刻蚀速率的影响是比较显著的,当超过一定深度之后,刻蚀速率趋于一条直线。另外,还可以证明超声辅助对材料的刻蚀速率并没有影响。Li 等^[55]发现用硫酸和磷酸的混合物去蚀刻材料时,激光加工区域的表面粗糙度减小,线表面变得光滑。

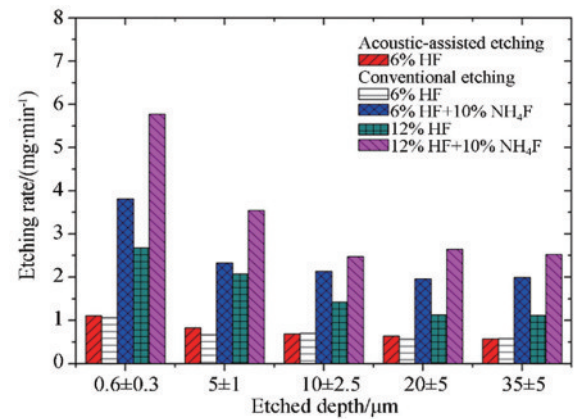


图 13 不同溶液的刻蚀速率^[54]
Fig. 13 Etching rates of different solutions^[54]

研究者在碱性溶液中进行化学刻蚀的尝试,取得了比酸性溶液更好的刻蚀效果。Kiyama 等^[21]利用飞秒激光辅助湿法刻蚀,在二氧化硅衬底内制备了直径小于 $60\ \mu\text{m}$ (深径比约为 200)、尺度长达 cm 的微通道,并证明了 KOH 水溶液比常用的 HF 水溶液更有优势。结果如图 14 所示,可以看出,在 HF 水溶液中制造长通道的尝试并不是很理想,长时间的刻蚀过程,形成了严重的锥形通道,未被激光辐照的区域也被腐蚀。所以 KOH 的选择性与可控性优于 HF 刻蚀剂。

Ma 等^[37]利用飞秒激光直接刻写和湿法化学碱蚀刻相结合的方法(图 15),使应用广泛的柔性悬浮结构^[56-58]的制造变得方便和灵活。飞秒激光辐照后的二维图案在随后的湿化学碱性蚀刻中起着柔性掩模的作用。通过控制蚀刻时间,线性掩模下的硅处于完全蚀刻状态,将所设计图案的线性部分悬浮,平面部分与硅衬底连接。由于飞秒激光直写精度高,可以在任意局部区域灵活制作各种复杂的二维图案。

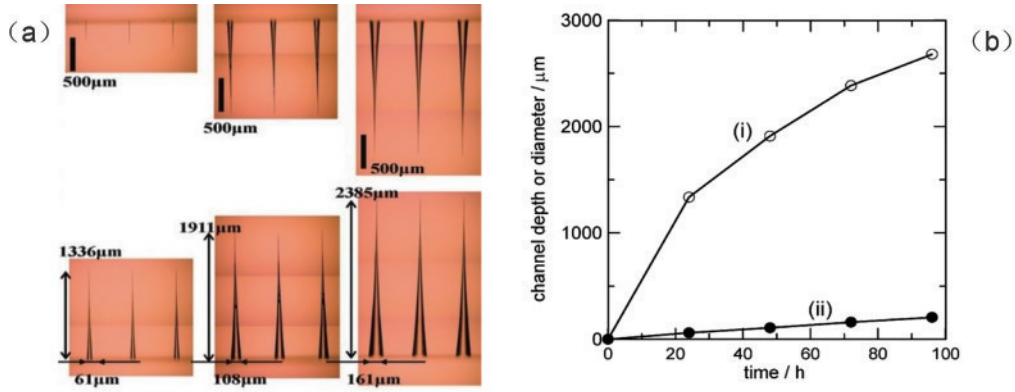


图 14 在室温、HF 水溶液下,刻蚀演变的结果^[21]

Fig. 14 Results of the etching evolution at room temperature and in aqueous HF^[21]

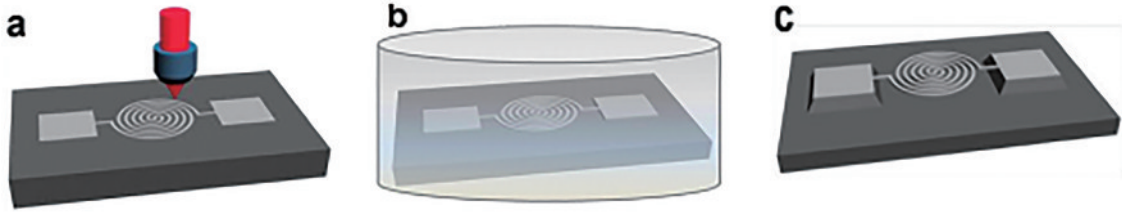


图 15 湿法化学碱法辅助激光制造悬浮结构示意图。(a)飞秒激光辐照;(b)飞秒激光辐照化学刻蚀;(c)悬浮结构^[37]

Fig. 15 Schematic diagram of suspension structure manufactured by laser assisted by wet chemical alkali process. (a) Femtosecond laser irradiation; (b) femtosecond laser irradiation chemical etching; (c) suspension structures^[37]

Shakhov 等^[59]用试验证明:与无刻蚀激光加工相比,KOH 处理的优势在于形成更均匀和规则的结构,具有更好的空间分辨率和更光滑的表面。Shikida 等^[60]提出采用 KOH 溶液的各向异性湿蚀刻,选择性地减少微结构侧壁表面产生的扇形,增加断口处悬臂梁的最大应力。

4.2 刻蚀条件

Osellame 等^[61-62]验证了 HF 溶液对改性后的透明介质材料进行刻蚀的高效性,Venturini 等^[63]提出了一种低压气态 HF 腐蚀方法,使得飞秒激光辐照之后的熔融石英内的微通道长宽比增加了 13%,证明了不同物质形态 HF 刻蚀改性材料的有效性。并揭示了反应过程中的扩散机理与刻蚀机理、长宽比增大又减小的原因。为了证明扩散区的存在,使用达姆科勒数对蚀刻剂的化学反应比和扩散率进行了比较。

$$D_a = \frac{k \cdot C^{(n-1)} \cdot L^2}{D}, \quad (3)$$

式中: k 为动力学常数; C 为 HF 浓度; L 为扩散长度; n 为反应级数; D 为 Knudsen 扩散系数。 $D_a < 1$ 且 $L < 500 \mu\text{m}$,反应属于化学机制; $D_a > 1$ 且 $L > 500 \mu\text{m}$,反应属于扩散机制。当刻蚀由扩散控制时,比如在深微通道中,HF 压力的增加会导致扩散率的降低,从而导致反应比的降低。其扩散系数与压力的关系表示为

$$\lambda = \frac{R \cdot T}{\pi \sqrt{2} \cdot \sigma^2 \cdot N_a \cdot P} = 1.21 \mu\text{m}, \quad (4)$$

式中: λ 表示在蚀刻条件下气体的平均自由程; R 为气

体常数; N_a 为阿伏伽德罗数; T 为温度; P 为压力; σ 为分子直径^[64]。

$$D = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}, \quad (5)$$

式中: M 为摩尔质量($\approx 84 \text{ g/mol}$)^[65]; r 为微通道半径。

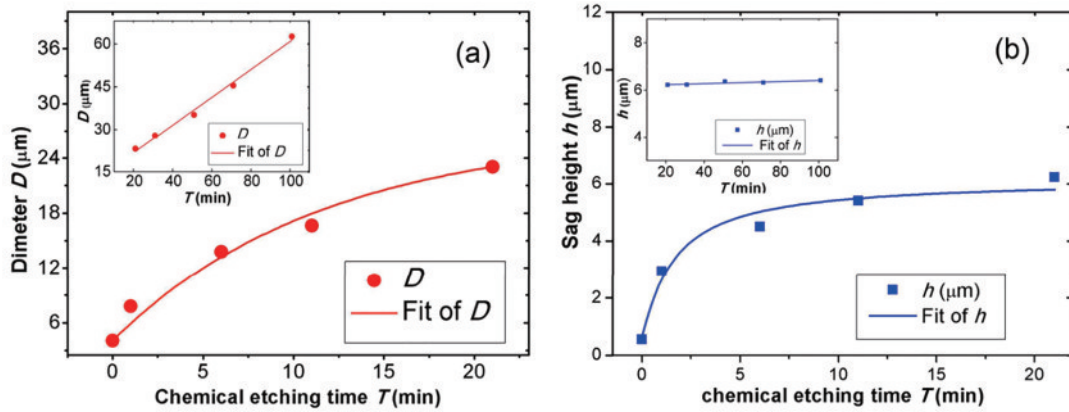
试验结果表明,在低通道长度下,超过 130 mbar (1 mbar = 100 Pa) 的 HF 压力会导致高刻蚀速度,但通道呈锥形。微通道的形状表明高压下的反应是扩散驱动的。而在低压下(10~50 mbar)反应以较低的速度进行,扩散不会干扰刻蚀机制,产生高长宽比的微通道(图 16)。



图 16 采用 20 步动态位移法得到的微通道照片^[63]

Fig. 16 Microchannel photo obtained by 20 step dynamic displacement method^[63]

另外研究表明,高刻蚀温度(80 °C)也会增加微通道长宽比^[66]。其次,Wang 等^[46]提出在一定范围内提高刻蚀温度和刻蚀时间是提高微结构高度的有效途径。微结构越高,衬底越宽。但是,刻蚀时间过长会导致微结构的破坏,且在高温下微结构的破坏较早。Chen 等^[67]利用 FLICE 制造微透过程中发现微透镜孔径、微透镜凹陷高度与化学刻蚀时间存在一定联系,如图 17 所示,微透镜直径 D 随着化学刻蚀过程的进行而不断增大,而凹陷高度 h 在某一关键时刻停止增大。

图 17 微透镜孔径和微透镜凹陷高度随化学腐蚀时间的变化^[67]Fig. 17 Evolutions of the aperture diameter and the sag height of the microlens versus the chemical etching time^[67]

说明在刻蚀的前期阶段微透镜的形状可以通过化学腐蚀时间来灵活控制。

5 结束语

飞秒激光脉冲能够在透明介质材料上加工出高质量、高深径比的微结构,其相对于传统的微孔加工方式具有明显的优势。上述加工机理多根据试验现象结合材料特性进行的定性分析居多,且多集中在如何利用该方法制备一定形貌的微流体器件。当激光作用时间短到飞秒时,制造要素的极端性使得许多经典理论在此变得不再适用,量子效应非常明显,当前理论中广泛使用的一些假设和规律的具体适用范围和条件也有限,飞秒激光脉冲时空域整形如何影响材料内部产生微结构的量化分析尚待进一步确定。

通过对 FLICE 两步法加工中众多影响因素及后续改性效率和选择性定量分析,才能更有效地设计飞秒激光时空分布,提高高深径比微孔阵列加工效率、形貌可控性和一致性。为了更有效地节约化学刻蚀时间或者避免强酸强碱造成的危害,利用仿真来模拟这一过程奠定基础。但是在其仿真研究的过程中,对改性区域化学反应的机理研究还不够明确,需要研究学者进行进一步研究。其次,在激光微加工过程中,减少微通道和微孔加工表面周围和下方的热影响区,以及保证加工特征的轮廓精度也成为一项挑战。面对这些困难,必须要不断寻找新的加工工艺。飞秒激光辅助化学刻蚀加工工艺的发展趋势如下。

1) 飞秒激光直写复合加工。在第一阶段研究,激光与其他多种工艺相结合的加工方式,得到有利于化学刻蚀的改性区,例如飞秒激光时域整形与远场/近场空间整形相复合、流体(气体、液体)辅助飞秒激光直写加工、磁场辅助飞秒激光直写加工等。飞秒激光改性加工效率是飞秒激光辅助化学刻蚀加工效率的主要影响因素,因此探究飞秒激光直写复合加工目的是提高其加工效率。

2) 化学刻蚀条件。在第二阶段寻找各种合适的化学刻蚀剂,利用刻蚀剂与辐照区域材料的化学反应提高加工质量,或者尝试不同化学试剂的混合比例,从而得到优异的刻蚀效果。其次可根据化学刻蚀剂的使用顺序去调控加工效果,提升化学刻蚀的可控性。比如先碱后酸、先酸后碱。为了此阶段的高效加工,可以建立不同化学试剂与材料反应的基础数据库,内容包括:某一材料使用不同比例刻蚀剂加工时,其刻蚀速率的参数;透明材料与刻蚀剂产生化学反应信息等。

飞秒激光辅助化学刻蚀技术在未来的发展与完善,逐步可实现基于高硬、脆性透明材料复杂微结构的加工。随着研究的深入,微结构加工的高精度、高效率以及高可控性有望实现,制造的微结构将被应用于更加广泛的行业与领域。

参 考 文 献

- [1] Osellame R, Hoekstra H J W M, Cerullo G, et al. Femtosecond laser micro structuring: an enabling tool for optofluidic lab-on-chips[J]. Laser & Photonics Reviews, 2011, 5(3): 442-463.
- [2] Craighead H. Future lab-on-a-chip technologies for interrogating individual molecules[J]. Nature, 2006, 442(7101): 387-393.
- [3] Bellouard Y, Said A, Dugan M, et al. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching[J]. Optics Express, 2004, 12(10): 2120-2129.
- [4] 王汕. 激光刻蚀抛光石英玻璃工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
Wang S. A study on laser etching and polishing quartz glasses technology[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [5] 宋波, 罗琳, 王玉芬. 高纯石英玻璃研抛特性的研究[J]. 光学技术, 2008, 34(S1): 278-280.
Song B, Luo L, Wang Y F. Research of whetting and polishing characteristic of high pure quartz glass[J]. Optical Technique, 2008, 34(S1): 278-280.
- [6] 王阳阳, 贾晨, 徐敏, 等. 微孔加工技术展望[J]. 液气

- 动与密封, 2018, 38(12): 6-8.
- Wang Y Y, Jia C, Xu M, et al. The prospect of micro hole processing technology[J]. *Hydraulics Pneumatics & Seals*, 2018, 38(12): 6-8.
- [7] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [8] Marcinkevicius A, Juodkazis S, Watanabe M, et al. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(5): 277-279.
- [9] Xu B B, Zhang Y L, Xia H, et al. Fabrication and multifunction integration of microfluidic chips by femtosecond laser direct writing[J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(9): 1677.
- [10] Juodkazis S, Yamasaki K, Mizeikis V, et al. Formation of embedded patterns in glasses using femtosecond irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(4/5/6): 1549-1553.
- [11] Maselli V, Osellame R, Cerullo G, et al. Fabrication of long microchannels with circular cross section using astigmatically shaped femtosecond laser pulses and chemical etching[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(19): 191107.
- [12] Hnatovsky C, Taylor R S, Simova E, et al. Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1867-1869.
- [13] Sikorski Y, Rablau C, Dugan M, et al. Fabrication and characterization of microstructures with optical quality surfaces in fused silica glass using femtosecond laser pulses and chemical etching[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(28): 7519-7523.
- [14] Haque M, Lee K K C, Ho S, et al. Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers[J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(19): 3817-3829.
- [15] Haque M, Zacharia N S, Ho S, et al. Laser-written photonic crystal optofluidics for electrochromatography and spectroscopy on a chip[J]. *Biomedical Optics Express*, 2013, 4(8): 1472-1485.
- [16] Tang B, Yuan M Q, Peng B, et al. Development of the anisotropic wet etching on the single-crystalline silicon [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2013, 50(5): 327-333.
- [17] Ho S, Haque M, Herman P R, et al. Femtosecond laser-assisted etching of three-dimensional inverted-woodpile structures in fused silica[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(10): 1682-1684.
- [18] 彭爱莲, 蒋兴雨. 飞秒激光烧蚀透明材料特性[J]. *科技信息*, 2009(28): 3.
- Peng A L, Jiang X Y. Characteristics of femtosecond laser ablation transparent materials[J]. *Science & Technology Information*, 2009(28): 3.
- [19] Schaffer C, Nishimura N, Glezer E, et al. Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds[J]. *Optics Express*, 2002, 10(3): 196-203.
- [20] 李佳群, 闫剑锋, 李欣, 等. 透明介质材料的超快激光微纳加工研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202019.
- Li J Q, Yan J F, Li X, et al. Research advancement on ultrafast laser microprocessing of transparent dielectrics [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202019.
- [21] Kiyama S, Matsuo S, Hashimoto S, et al. Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(27): 11560-11566.
- [22] Vishnubhatla K C, Bellini N, Ramponi R, et al. Shape control of microchannels fabricated in fused silica by femtosecond laser irradiation and chemical etching[J]. *Optics Express*, 2009, 17(10): 8685-8695.
- [23] Agarwal A, Tomozawa M. Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 209(3): 264-272.
- [24] Juodkazis S, Nishi Y, Misawa H. Femtosecond laser-assisted formation of channels in sapphire using KOH solution[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2008, 2(6): 275-277.
- [25] Fukata N, Yamamoto Y, Murakami K, et al. *In situ* spectroscopic measurement of transmitted light related to defect formation in SiO₂ during femtosecond laser irradiation [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(17): 3495-3497.
- [26] Boero M, Oshiyama A, Silvestrelli P L, et al. Free energy molecular dynamics simulations of pulsed-laser-irradiated SiO₂: Si-Si bond formation in a matrix of SiO₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(20): 201910.
- [27] Miura A, Shibata Y, Chosrowjan H, et al. Femtosecond fluorescence spectroscopy and near-field spectroscopy of water-soluble tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin and its J-aggregate[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 178(2/3): 192-200.
- [28] 程光华. 飞秒激光与透明介质相互作用的非线性及应用 [D]. 西安: 中国科学院西安光学精密机械研究所, 2004.
- Cheng G H. Interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials and its applications[D]. Xi'an: Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [29] Campbell S A, Cooper K, Dixon L, et al. Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p(100) in aqueous potassium hydroxide-isopropanol[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1995, 5(3): 209-218.
- [30] Meng X W, Chen F, Yang Q, et al. Simple fabrication of closed-packed IR microlens arrays on silicon by femtosecond laser wet etching[J]. *Applied Physics A*, 2015, 121(1): 157-162.
- [31] Bian H, Yang Q, Chen F, et al. Scalable shape-controlled fabrication of curved microstructures using a femtosecond laser wet-etching process[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(5): 2795-2799.
- [32] Zhang F, Yang Q, Bian H, et al. Fabrication of chalcogenide glass based hexagonal gapless microlens arrays via combining femtosecond laser assist chemical etching and precision glass molding processes[J]. *Materials*, 2020, 13(16): 3490.
- [33] 杨雪, 孙会来, 岳端木, 等. 飞秒激光制备微透镜阵列的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(5):

0500005.
Yang X, Sun H L, Yue D M, et al. Research progress of femtosecond laser fabrication of Microlens array[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(5): 0500005.
- [34] Haque M, Herman P R. Chemical-assisted femtosecond laser writing of optical resonator arrays[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(6): 656-665.
- [35] Lu M L, Ma B, Zhan G D, et al. Effect of etching on the laser-induced damage properties of artificial defects under 1064-nm laser irradiation[J]. *Optical Engineering*, 2014, 53(12): 122505.
- [36] Largani S R H, Wen H Y, Chen J L, et al. Photoresist-free, laser-assisted chemical etching process for long-period fiber grating[J]. *Optics Express*, 2019, 27(20): 28606-28617.
- [37] Ma Y C, Wang L, Guan K M, et al. Silicon-based suspended structure fabricated by femtosecond laser direct writing and wet etching[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(15): 1605-1608.
- [38] Matsuo S, Tabuchi Y, Okada T, et al. Femtosecond laser assisted etching of quartz: microstructuring from inside[J]. *Applied Physics A*, 2006, 84(1/2): 99-102.
- [39] 丛启东, 袁根福, 章辰, 等. 激光诱导化学反应刻蚀石英玻璃的实验研究[J]. *激光与红外*, 2018, 48(3): 291-298.
Cong Q D, Yuan G F, Zhang C, et al. Study on quartz glass etched by laser induced chemical reaction[J]. *Laser & Infrared*, 2018, 48(3): 291-298.
- [40] Corbari C, Champion A, Gecevičius M, et al. Femtosecond versus picosecond laser machining of nano-gratings and micro-channels in silica glass[J]. *Optics Express*, 2013, 21(4): 3946-3958.
- [41] Bellouard Y, Colomb T, Depeursinge C, et al. Nanoindentation and birefringence measurements on fused silica specimen exposed to low-energy femtosecond pulses[J]. *Optics Express*, 2006, 14(18): 8360-8366.
- [42] Du K, Jiang L, Li X W, et al. Chemical etching mechanisms and crater morphologies pre-irradiated by temporally decreasing pulse trains of femtosecond laser[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 44-49.
- [43] Liu P J, Jiang L, Hu J, et al. Etching rate enhancement by shaped femtosecond pulse train electron dynamics control for microchannels fabrication in fused silica glass[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(22): 4613-4616.
- [44] Wang Z, Jiang L, Li X W, et al. High-throughput microchannel fabrication in fused silica by temporally shaped femtosecond laser Bessel-beam-assisted chemical etching[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(1): 98-101.
- [45] Zhao M J, Hu J, Jiang L, et al. Controllable high-throughput high-quality femtosecond laser-enhanced chemical etching by temporal pulse shaping based on electron density control[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13202.
- [46] Wang C, Tian Y X, Luo Z, et al. Convex grid-patterned microstructures on silicon induced by femtosecond laser assisted with chemical etching[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 119: 105663.
- [47] Ho S, Herman P R, Aitchison J S. Single- and multi-scan femtosecond laser writing for selective chemical etching of cross section patternable glass micro-channels[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(1): 5-13.
- [48] Chu D K, Sun X Y, Dong X R, et al. Effect of double-pulse-laser polarization and time delay on laser-assisted etching of fused silica[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(46): 465306.
- [49] Dausinger F. Femtosecond technology for precision manufacturing: fundamental and technical aspects[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 4830: 471-478.
- [50] Lee H M, Choi J H, Moon S J. Determining the machining parameters for femtosecond laser helical drilling of aluminosilicate glass substrate[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2017, 18(7): 923-930.
- [51] 张云龙, 孙树峰, 王茜, 等. 激光加工微孔质量的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 1900002.
Zhang Y L, Sun S F, Wang X, et al. Research on quality of micro-holes fabricated by laser drilling[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(19): 1900002.
- [52] 陈亮, 刘晓东, 刘静, 等. 飞秒激光在石英玻璃表面刻蚀微槽的研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(23): 2314001.
Chen L, Liu X D, Liu J, et al. Microgroove etching with femtosecond laser on quartz glass surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(23): 2314001.
- [53] 沈天伦, 司金海, 陈涛, 等. 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀在晶体材料微结构制备中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111419.
Shen T L, Si J H, Chen T, et al. Application of femtosecond laser irradiation and wet etching in fabrication of microstructures in crystal materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111419.
- [54] Ye H, Li Y G, Xu Q, et al. Effects of wet chemical etching on scratch morphology and laser damage resistance of fused silica[J]. *Silicon*, 2020, 12(2): 425-432.
- [55] Li Q K, Yu Y H, Wang L, et al. Sapphire-based Fresnel zone plate fabricated by femtosecond laser direct writing and wet etching[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(12): 1290-1293.
- [56] Ojefors E, Grenier K, Mazon L, et al. Micromachined inverted F antenna for integration on low resistivity silicon substrates[J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2005, 15(10): 627-629.
- [57] Kaul A B, Wong E W, Epp L, et al. Electromechanical carbon nanotube switches for high-frequency applications[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 942-947.
- [58] Natarajan S P, Weller T M, Hoff A M. 3-D micro coaxial transmission lines with integrated MEM capacitors[J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2007, 17(12): 858-860.
- [59] Shakhov A, Astafiev A, Gulina A, et al. Femtosecond nanostructuring of glass with optically trapped microspheres and chemical etching[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49): 27467-27472.
- [60] Shikida M, Niimi Y, Hasegawa T, et al. Mechanical strengthening of Si cantilever by chemical KOH etching

- and its surface analysis by TEM and AFM[J]. *Microsystem Technologies*, 2015, 21(3): 661-668.
- [61] Osellame R, Maselli V, Vazquez R M, et al. Integration of optical waveguides and microfluidic channels both fabricated by femtosecond laser irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(23): 231118.
- [62] Hnatovsky C, Taylor R S, Simova E, et al. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching[J]. *Applied Physics A*, 2006, 84(1/2): 47-61.
- [63] Venturini F, Sansotera M, Vazquez R M, et al. Micromanufacturing in fused silica via femtosecond laser irradiation followed by gas-phase chemical etching[J]. *Micromachines*, 2012, 3(4): 604-614.
- [64] Perry R H. *Perry's chemical engineers' handbook*[M]. 7th ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1997.
- [65] Redington R L. Infrared absorbance of hydrogen fluoride oligomers[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(4): 561-563.
- [66] Drevinskas R, Gecevičius M, Beresna M, et al. Tailored surface birefringence by femtosecond laser assisted wet etching[J]. *Optics Express*, 2015, 23(2): 1428-1437.
- [67] Chen F, Liu H W, Yang Q, et al. Maskless fabrication of concave Microlens arrays on silica glasses by a femtosecond-laser-enhanced local wet etching method[J]. *Optics Express*, 2010, 18(19): 20334-20343.