

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Lazerinių tyrimų centras

Domantas Dunajevus

**SKIRTINGŲ STIKLŲ CHEMINIO ĖSDINIMO SELEKTYVUMO PRIKLAUSOMYBĖ  
NUO LAZERINIŲ PARAMETRŲ BEI CHEMINIO ĖSDINIMO SĄLYGŲ**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinių technologijų studijų programa

Studentas

Domantas Dunajevus

Darbo vadovas

dr. Antanas Urbas

Centro direktorė

dr. Dalia Kaškelytė

Vilnius 2023

# Turinys

1. Įvadas.....	3
2. Literatūros apžvalga .....	4
2.1. Stiklai.....	4
2.2. Lazerinės spinduliuotės ir stiklo sąveika .....	6
2.3. Cheminis ėsdinimas .....	8
3. Metodika.....	10
3.1. Eksperimento eiga.....	10
3.2. Prietaisai.....	11
3.3. Kitos priemonės .....	11
4. Rezultatai ir jų aptarimas.....	12
4.1. Selektivumo priklausomybės nuo lazerinių parametrų tyrimas.....	12
4.2. Selektivumo priklausomybės nuo lazerinių parametrų tyrimas stiklui, turinčiam daugiau modifikatorių .....	20
4.3. Selektivumo priklausomybės nuo temperatūros tyrimas .....	23
4.4. Selektivumo priklausomybės nuo šarmo koncentracijos tyrimas.....	30
5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados .....	42
Bibliografija.....	43
Santrauka .....	46
Summary.....	47

## 1. Įvadas

Mikroapdirbimas naudojamas medicinos, mechanikos, optikos, elektronikos ir kitose pramonės srityse. Naudojant femtosekundinę lazerinę spinduliuotę galima sėkmingai apdirbti ir tokias dielektrines medžiagas kaip stiklas dėl netiesinių procesų (daugiafotonės sugerties, tunelinės jonizacijos ir kt.). Tokiu būdu medžiagos apdirbimas pasižymi maža karščio paveikta zona ir aukštu tikslumu, mat paveikta sritis yra lazerio pluošto fokuse.

Lazerine spinduliuote paveiktos stiklo sritys pasižymi išaugusia ėsdinimo sparta lyginant su visa medžiaga. Modifikuotos ir nemodifikuotos sričių ėsdinimo spartų santykis vadinamas selektyvumu. Lydyto kvarco stiklas itin populiarus selektyviam ėsdinimui dėl milžiniško selektyvumo (net iki ~1400 [1]), tad naudojant lazerinę spinduliuotę ir ėsdinimą, galima efektyviai kurti darinius stiklo tūryje – pavyzdžiui mikrofluidikos prietaisams gaminti.

Stiklai turintys daugiau gardelės formuotojų ar modifikatorių, tokie kaip borosilikatinis stiklas, nepasižymi tokiu dideliu selektyvumu kaip lydyto kvarco stiklas, tačiau toks stiklas yra pigesnis bei suderinamas su silicio terminio plėtimosi koeficientu – todėl yra aktualus MEMS (MEMS – micro-electro-mechanical-systems) taikymams [2]–[4]. Deja, bet dėl mažesnio selektyvumo vis dar nepavyksta gaminti tokių pat sudėtingų darinių kaip kad naudojant lydyto kvarco stiklą.

Šio darbo **tikslas**: ištirti skirtingų stiklų cheminio ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo lazerinės spinduliuotės parametrų bei cheminio ėsdinimo sąlygų. Norint pasiekti darbo tikslą išsikelti keturi **uždaviniai**:

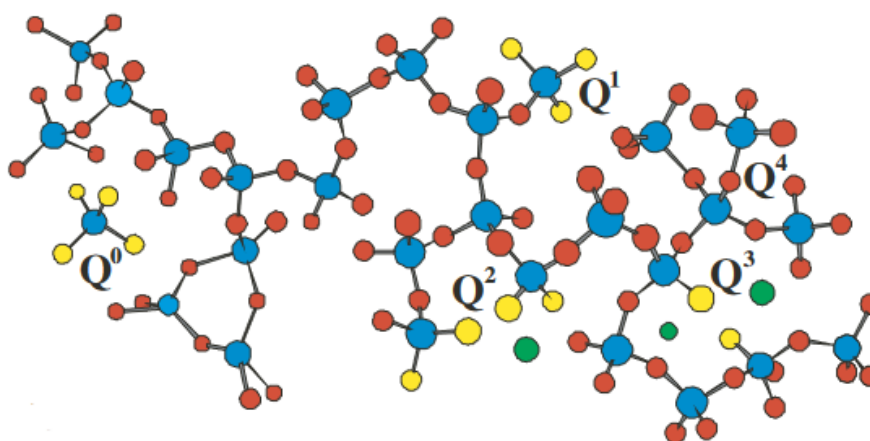
- Paveikti bandinius skirtingais lazeriniais parametrų rinkiniais siekiant ištirti cheminio ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo lazerinių parametrų.
- Pasirinkus palankiausias lazerinius parametrus paveikti bandinius ir juos ėsdinti skirtingos temperatūros ėsdinimo tirpale siekiant ištirti cheminio ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo šarmo tirpalo temperatūros.
- Pasirinkus palankiausias lazerinius parametrus paveikti bandinius ir juos ėsdinti skirtingų koncentracijų šarmo tirpaluose siekiant ištirti cheminio ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo šarmo koncentracijos.
- Pritaikyti gautas žinias siekiant pagerinti cheminio ėsdinimo selektyvumą stiklui su daugiau modifikatorių.

## 2. Literatūros apžvalga

### 2.1. Stiklai

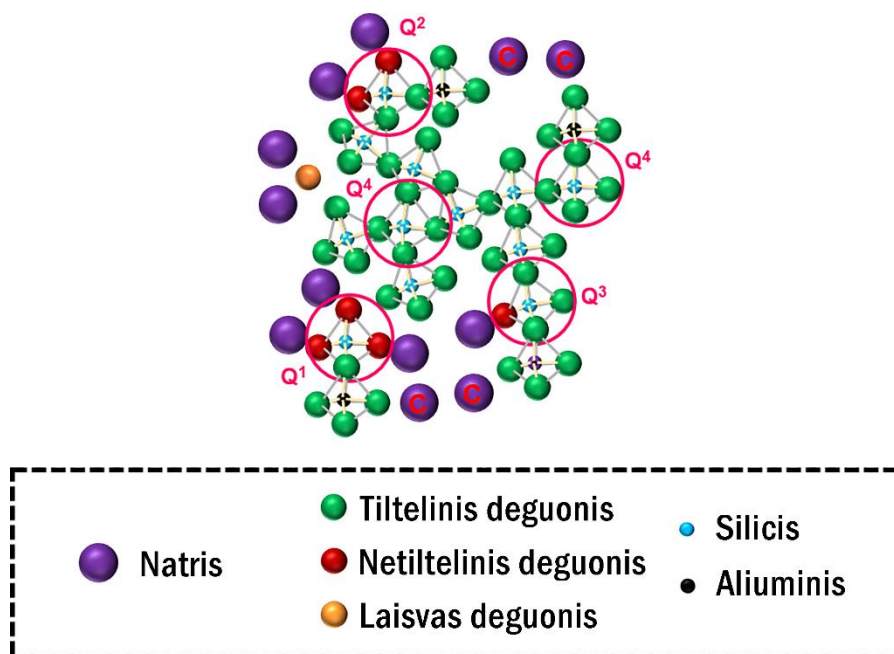
Stiklas yra plačiai naudojama medžiaga įvairiose pramonės srityse (automobilių stiklai, įvairios talpos, išmaniųjų įrenginių ekranai ir t.t.). Bendrai stiklą galima aprašyti kaip kietą, neorganinę amorfinę medžiagą, kuri neturi griežtai tvarkingos kristalinės gardelės, kokią paprastai turi kieti kūnai [5]. Termodinamiškai stiklai laikomi medžiagomis, nesančiomis pusiausvyros būsenoje, kadangi jų savybės priklauso nuo slėgio, temperatūros bei sudėties.

Stiklo formavimo metu neorganinių medžiagų lydinys aušinamas iki standžios būsenos išvengiant kristalizacijos. Stiklas gali formuotis tada, kai lydinio sudėtyje yra gardelės formuotojų, tokių kaip silikatai, boratai, fosfatai. Stiklas, kuris sudarytas tik iš silicio oksido, be papildomų gardelės formuotojų, sudarys gryną stiklą – lydytą kvarcą. Toks silicio oksidų lydinys taip pat savo sudėtyje gali turėti gardelės modifikatorių (pavyzdžiui  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ir kt.), kurie patys negali kurti stiklo struktūros, tačiau stiklui suteikia charakteringas fizikines ir chemines savybes. Tokie priedai dažniausiai šarminiai ar žemės šarminiai metalų jonai. Paprasčiausio silikatinio stiklo, kvarcinio stiklo, struktūra sudaryta iš  $SiO_4$  tetraedrų, kurie jungiasi per Si-O-Si jungtis. Struktūroje deguonies atomais gali būti dviejų tipų – tilteliniai (BO – bridging oxygen) ir netilteliniai (NBO – non-bridging oxygen). Idealiai kiekvienas deguonis sudaro dvi jungtis su Si atomais, tačiau realybėje visuomet bus deguonies atomų, kurie sudaro tik vieną jungtį su gardelės formuotojo atomu. Priklausomai nuo to kiek tiltelinių deguonies atomų jungčių turi kvarcinį stiklą formuojantis  $SiO_4$  tetraedras jį galima aprašyti  $Q^n$ , kur n – tiltelinių deguonies atomų skaičius (n gali įgyti reikšmes nuo 0 iki 4 [6]).



1 pav. Skirtingą kiekį tiltelinių deguonies atomų turinčių  $SiO_4$  tetraedrų žymėjimas [7].

Sudėtingesniuose stikluose  $\text{SiO}_4$  tetraedrai gali būti pakeičiami kitais gardelės formuotojais. Jei lydyto kvarco stiklas turi tik  $\text{SiO}_2$  kaip vienintelį gardelės formuotoją, tai aliumosilikatiniai stiklai turi papildomą gardelę formuojantį oksidą,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aliuminio oksidas gali turėti keletą skirtingų koordinacijų, tačiau tik  $\text{AlO}_4^-$  tetraedras gali prisidėti prie stiklo gardelės formavimo tokiu pačiu būdu kaip  $\text{SiO}_4$ . Kadangi  $\text{AlO}_4^-$  tetraedras turi neigiamą krūvį, siekiant išlaikyti bendrą krūvį lygų nuliui, reikalingi krūvį kompensuojantys šarminiai ar žemės šarminiai metalų katijonai (tai pavyzdžiui gali būti  $\text{Na}^+$  jonas). Apibendrintai šiuos šarminių metalų ar šarminių žemės metalų katijonus galime žymėti M, ir aliumosilikatinį stiklą apibūdinti santykiu  $R = \frac{Al}{M}$  [8]. Visi aliuminio oksido tetraedrai, kurių krūvis yra sukompensuotas, formuoja stiklo gardelę. Pertekliniai M jonai, kurių nebereikia  $\text{AlO}_4^-$  krūviui kompensuoti, veikia kaip gardelės modifikatoriai ir depolimerizuoja stiklą [9]. Įtraukus daugiau stiklo gardelę formuojančių oksidų, tarkime  $\text{B}_2\text{O}_3$  [10], gaunamas stiklas, kuris gali turėti dar sudėtingesnę struktūrą ir naujas charakteringas chemines ir fizikines savybes.



2 pav. Supaprastinta aliumosilikatinio stiklo schema. Pavaizduoti Na jonai su C raide kompensuoja krūvį; esantys šalia netiltelinio deguonies veikia kaip gardelės modifikatoriai [adaptuota pagal [11]].

Kaip jau minėta, be gardelės formuotojų, stiklas taip pat turi modifikatorius, kurie suteikia charakteringų savybių. Pats gryniausias stiklas, lydytas kvarcas pasižymi atsparumu terminiam šokui, dideliu kietumu, aukšta lydymosi temperatūra ( $1723\text{ }^\circ\text{C}$ ). Lydytas kvarcas tinkamas naudoti kur reikia stiklo, kuris atlaikytų dideles temperatūras, turėtų puikias dielektrines savybes, tačiau tai taip pat reiškia, kad tokio stiklo gamybos procesas yra sudėtingas. Kad sumažėtų lydymosi temperatūra, o tuo pačiu ir supaprastėtų gamybos procesas yra pridėjami įvairūs priedai.

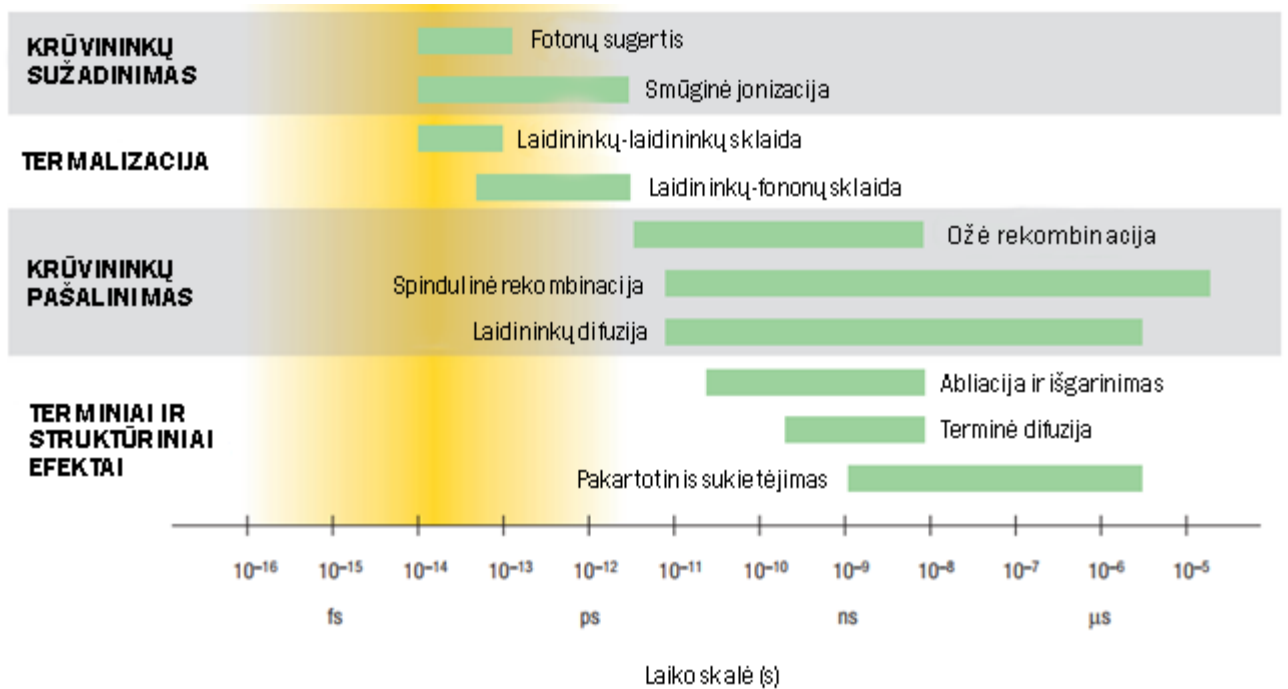
Vienas paprasčiausių būdų palengvinti stiklo gamybos procesą yra natrio karbonato pridėjimas į stiklo lydinį.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sumažina reikiamą temperatūrą stiklui pagaminti. Toks stiklas yra vadinamas natrio karbonato stiklu ir pasižymi skaidrumu regimajame diapazone, yra pigus ir lengvai formuojamas, tačiau mažai atsparus karščiui ir turi didelį terminio plėtimosi koeficientą. Dažniausiai naudojamas langams, buteliams, talpoms gaminti. Tačiau tuo pačiu kartu sutinkami ir  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oksidų priedai, kurie pagerina stiklo cheminį atsparumą.

Stiklas, turintis boro oksido ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) vadinamas borosilikatiniu stiklu. Toks stiklas savybėmis palyginamas su natrio karbonato stiklu, tačiau turi aukštesnę lydymosi temperatūrą, kas apsunkina šio stiklo gamybą. Nepaisant sudėtingesnės gamybos šis stiklas pasižymi mažu terminio plėtimosi koeficientu, taip pat yra atsparus terminiam šokui, ir todėl toks stiklas dažnai naudojamas laboratoriniams bei virtuviniams indams.

## 2.2. Lazerinės spinduliuotės ir stiklo sąveika

Lazerinio proceso pagalba daromi pažeidimai ypač patrauklūs daugumoje technologijos sričių ir dažnai yra pranašesni už klasikinius, mechaninius medžiagų apdirbimo būdus. Pagrindiniai pranašumai lyginant su mechaniniu apdirbimu yra šaltasis apdirbimas su minimalia šilumos paveikta zona, bei galimų apdirbti medžiagų įvairovė. Be to lazerinė spinduliuotė nėra kontaktinis apdirbimo metodas, kurio metu gali dilti ar kitaip degraduoti naudojami įrankiai, kas įprastai veda prie prasčiau atkartojamų ir kontroliuojamų rezultatų, bei didesnių apdirbimo kaštų.

Lazerinės spinduliuotės ir medžiagos sąveiką galima aprašyti per krūvininkų sužadinimą ir relaksaciją. Apšvietus medžiagą lazerine spinduliuote, jos energija yra perduodama medžiagai sužadinant jos elektronus – sužadinti elektronai iš valentinės juostos yra sužadinami į laidumo juostą. Jei krūvininką sužadinančio fotono energija yra didesnė už draustinės juostos plotį pasireiškia tiesinė sugertis, o energijos perteklius yra perduodamas gardelei fononų pavidalu. Dielektrinėms medžiagoms, turinčioms didžiulį draustinės juostos plotį, sunku patenkinti tiesinės sugerties sąlygą ir reikia atsižvelgti į netiesinius procesus. Nepaisant skaidrumo spinduliuotės bangos ilgiui, dėl didelio draustinės juostos pločio, norimą lazerinės spinduliuotės sugertį galima pasiekti, pasitelkiant ultratrumpuosius impulsus. Čia spinduliuotės intensyvumas yra itin didelis (lazerio impulso elektrinio lauko stipris artimas branduolio elektrinio lauko stipriui [12]) ir vyrauja netiesinė sugertis, taigi, pasireiškia tokie efektai kaip daugiafotonė sugertis ar tunelinė jonizacija.



3 pav. Skirtingų lazeriu indukuotų procesų priklausomybė nuo impulso trukmės [adaptuota pagal [13]].

Lazerine spinduliuote galima apdirbti ir tokias dielektrines medžiagas kaip stiklas. Lazeriu sukuriamos modifikacijos dielektrike dažnai gali būti išskiriamos į tris pagrindinius tipus: lūžio rodiklio pokytis, dvejopalaūžis lūžio rodiklio pokytis (nanogardelių sudarymas) bei tuštumų formavimas [14].

Arti medžiagos pažeidimo slenkščio pasireiškia lūžio rodiklio pokytis – čia lazeriu paveikta sritis yra išlydoma ir sukietėja, taip atsiranda lokalus medžiagos tankio pakitimas, kuris lemia pakitusį lokalų lūžio rodiklį.

Esant didesniam už medžiagos pažeidimo slenkštį lazerio spinduliuotės intensyvumui pastebimas antrojo tipo pažeidimas – dvejopalaūžio lūžio rodiklio pokytis, kuris siejamas su nanogardelių susidarymu. Paveikus medžiagą susidaro periodiška, sluoksniuota struktūra, kurioje yra mažesnio ir didesnio tankio medžiagos sluoksniai. Didesnio tankio srityse medžiaga išlieka praktiškai nepatikusi, o mažesnio tankio sritys susidaro kai medžiagos gardelėje nutraukiamas deguonies ryšys [15]. Nanogardelių susidarymas būdingas būtent lydyto kvarco stiklui ir pastebima, kad lydyto kvarco stikle nanogardelės susidaro statmenai lazerio spinduliuotės poliarizacijai.

Prie dar didesnių energijų pastebimi mikrosprogimai, kurių metu išgarinama medžiaga į aplinkines sritis ir sukuriamos tuštumos.

### 2.3. Cheminis ėsdinimas

Lazeriu asistuojamas cheminis ėsdinimas suteikia galimybę lokalizuotai, kontroliuojamai apdirbti stiklą, mat ėsdinimas yra selektyvus – lazeriu pažeistos sritys ėsdinamos greičiau už nepaveiktas sritis. Selektyvumas yra santykinis dydis ir čia lyginama lazerio spinduliuotės paveiktos srities ėsdinimo sparta su nepaveiktos srities ėsdinimo sparta.

$$S = \frac{r_s + r_0}{r_0} \quad (1)$$

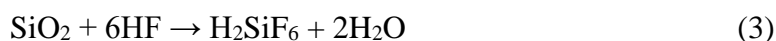
Čia  $r_0$  ir  $r_s$  atitinkamai yra lazeriu nemodifikuotos srities ėsdinimo sparta bei lazeriu modifikuotos srities ėsdinimo sparta. Nemodifikuoto stiklo ėsdinimo sparta skaičiuojama taip:

$$r_0 = \Delta d / (2t) \quad (2)$$

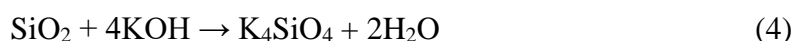
Čia  $t$  – ėsdinimo laikas,  $\Delta d$  – bandinio storio skirtumas po ėsdinimo.

Dažnu atveju šis santykis toks didelis, kad nepaveikta sritis yra praktiškai nepakitusi lyginant su paveikta sritimi ir stikle įmanoma sukurti darinį santykinai nepažeidus aplink esančios medžiagos.

Selektyviam lazeriu indukuotam ėsdinimui įprasta naudoti hidrofluorido rūgštį arba kalio ar natrio šarmą. Hidrofluorido rūgštis pasižymi didžiu oksidaciniu potencialu (HF rūgšties oksidacinis potencialas +2,87 V) ir yra ypatingai pavojinga žmogui. Paprasčiausiam, lydyto kvarco stiklui, ėsdinimas HF rūgštimi gali būti užrašytas tokia reakcija:



Naudojant kalio šarmą dėl daug mažesnės KOH ėsdinimo spartos (lyginant su HF), ėsdinama naudojant daug aukštesnes temperatūras ir didesnes koncentracijas [16], [17]. Tačiau tuo pačiu KOH pasižymi didesniu selektyvumu (tai yra, lazerio spinduliuote nepažeistos sritys ėsdinamos mažiau, nei naudojant HF rūgštį) bei pastebėta, kad stiklas, ės dintas kalio šarme, turi mažesnę paviršiaus šiurkštumą [16]. Lydyto kvarco ės dinimas KOH šarme gali būti užrašytas tokia reakcija:



Taigi, lydyto kvarco atveju, pažeidus stiklą lazerine spinduliuote yra suardomi Si-O-Si ryšiai su kitais tetraedrais, padidinant šių ryšių skaičių stikle. Ši Si-O-Si ryšį gali efektyviai nutraukti OH<sup>-</sup> jonai iš šarminio tirpalo, naudojamo ės dinimui.

Nustatyta, kad aukštam selektyvumui pasiekti lydyto kvarco stikle yra svarbus teisingas nanogardelių formavimas. Kaip jau minėta, nanogardelės susidaro statmenai lazerio spinduliuotės poliarizacijos kryptims, tad bandinio skanavimas lazerine spinduliuote turėtų būti toks, kad skanavimo kryptis būtų statmena lazerio spinduliuotės poliarizacijos atžvilgiu. Tokiu atveju formuojamos



nanogardelės sudaro tarsi kanalus, kurie gali būti gerai drėkinami ėsdinimui naudojama rūgštimi ar šarmu. Didžiausias pasiektas selektyvumas lydytam kvarcui yra maždaug 1400 – tai atitinka 300  $\mu\text{m}/\text{h}$  ėsdinimo spartą modifikuotai sričiai ir 0,21  $\mu\text{m}/\text{h}$  nemodifikuotai [18].

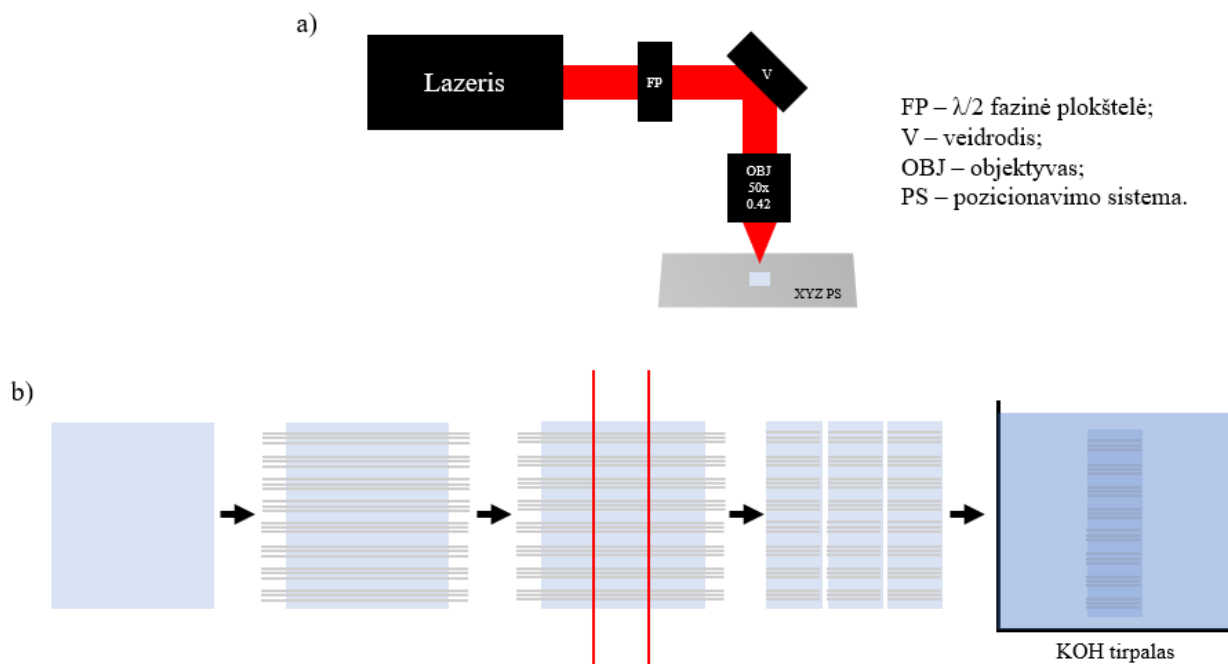
Ėsdinimo sparta priklauso nuo naudojamos impulsų energijos, impulsų trukmės, bandinio skanavimo greičio ir kitų parametrų. Nėra vieno atsakymo kokie parametrai geriausi ir skirtingiems stiklams reikia skirtingų parametrų. Bendru atveju tai yra optimalių parametrų parinkimas, kuris kartais gali reikalauti kompromiso norimam rezultatui pasiekti. Didžiausias selektyvumas lydytam kvarcui buvo susietas su tokiomis lazerio impulsų trukmėmis, kur nanogardelių formavimas stikle yra pats patikimiausias ir stabiliausias [1].

Selektyvus cheminis ėsdinimas leidžia sukurti darinius iš stiklo, naudojant subtraktyvų gamybos procesą, kurio metu iš pradinės medžiagos pašalinama medžiaga gauti galutiniam produktui. Tokio metodo pranašumas yra mechaniškai stipresni trimačiai gaminiai nei gaunami naudojant stereolitografiją [19] kadangi dariniai formuojami medžiagos tūryje išvengiant adityvaus gamybos proceso metu galimų struktūros netobulumų atsiradimo. Tuo pačiu, norint modifikuoti stiklo paviršių, kaip litografijoje, nereikia naudoti kaukių, kadangi sugertis vyksta lokaliai – tik sufokusuotos lazerio spinduliuotės srityje.

### 3. Metodika

#### 3.1. Eksperimento eiga

Stiklo bandinys dedamas ant porėto bandinių laikiklio, kuris yra pritvirtintas ant pozicionavimo sistemos (4 pav. a)).



4 pav. Supaprastinta eksperimento schema.

Bandinio tūryje, maždaug 100  $\mu\text{m}$  gylyje, yra sufokusuojamas lazerio pluoštas. Bandinys stacionaraus pluošto atžvilgiu yra transliuojamas linijomis, kiekvienam naudojamam lazerinių parametrų rinkiniui (keičiama impulso trukmė, energija ir bandino transliavimo greitis) padaromos trys linijos rezultato atkartojamumui patikrinti. Po bandinio apdirbimo šis yra perpjaunamas statmenai padarytoms linijoms tam, kad modifikuotos sritys turėtų kontaktą su ėsdinimui naudojamu kalio šarmu (4 pav. b)). Tuomet bandinys dedamas į indelį su kalio šarmu, kuris yra a) dedamas į verdančio vandens vonelę (taip šarmo temperatūra palaikoma artima 100  $^{\circ}\text{C}$ ), kai daromas tyrimas selektyvumo priklausomybei nuo lazerinių parametrų tirti; b) dedamas į krosnį, kai daromas tyrimas selektyvumo priklausomybei nuo šarmo temperatūros ir koncentracijos tirti; c) dedamas į ultragarsinę vonelę, kai daromas tyrimas selektyvumo priklausomybei nuo ėsdinimo su papildomu maišymu. Po ėsdinimo bandinys pirmiausia plaunamas ultragarsinėje vonelėje su rūgštimi, tuomet skalaujamas dejonizuotu vandeniu ir džiovinamas.

### 3.2. Prietaisai

Šiame eksperimente naudojamas 10 W femtosekundinis (161 fs) PHAROS (UAB „Light Conversion“) lazeris, kurio centrinis bangos ilgis yra 1030 nm. Naudojamos lazerio spinduliuotės vidutinė galia keičiama atenuatoriumi Watt Pilot (UAB „Altechna“). Lazerio pluoštas į bandinį fokusuojamas planariniu, 50x didinančiu objektyvu, kurio skaitinė apertūra  $NA=0,42$  („Mitutoyo“, Japonija). Naudojamas stiklo bandinys tvirtinamas prie porėto bandinių laikiklio, pritvirtinto prie AEROTECH („Aerotech“, Vokietija) pozicionavimo sistemos, kuri leidžia bandinį judinti XYZ ašimis.

Bandinio apdirbimui valdyti naudojama SCA (UAB „Workshop of Photonics“) programinė įranga. Programoje sukuriama algoritmai, kurių pagalba nurodomas bandinio judėjimo greitis bei kryptis stacionaraus pluošto atžvilgiu, keičiama lazerio spinduliuotės impulsų trukmė ir išoriniu atenuatoriumi keičiama vidutinė spinduliuotės galia.

Rezultatai įvertinti naudojantis „Olympus BX51“ optiniu mikroskopu (5x didinimo,  $NA=0,15$ ; 10x didinimo,  $NA=0,25$ ; 20x didinimo,  $NA=0,4$ ; 50x didinimo,  $NA=0,75$ ; 100x didinimo,  $NA=0,9$  objektyvai).

### 3.3. Kitos priemonės

Kaitlentė šarmui kaitinti, krosnis šarmui kaitinti, 75 ml talpos indeliai bandiniams ęsdinti, ultragarsinė vonelė bandiniams ęsdinti ir plauti, rūgšties tirpalas, kalio šarmas, dejonizuotas vanduo.

## 4. Rezultatai ir jų aptarimas

### 4.1. Selektivumo priklausomybės nuo lazerinių parametrų tyrimas

Tyrimui naudotas borosilikatinis stiklas, kurio cheminė sudėtis yra ~80% SiO<sub>2</sub>; ~13% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ~4% Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O; ~2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

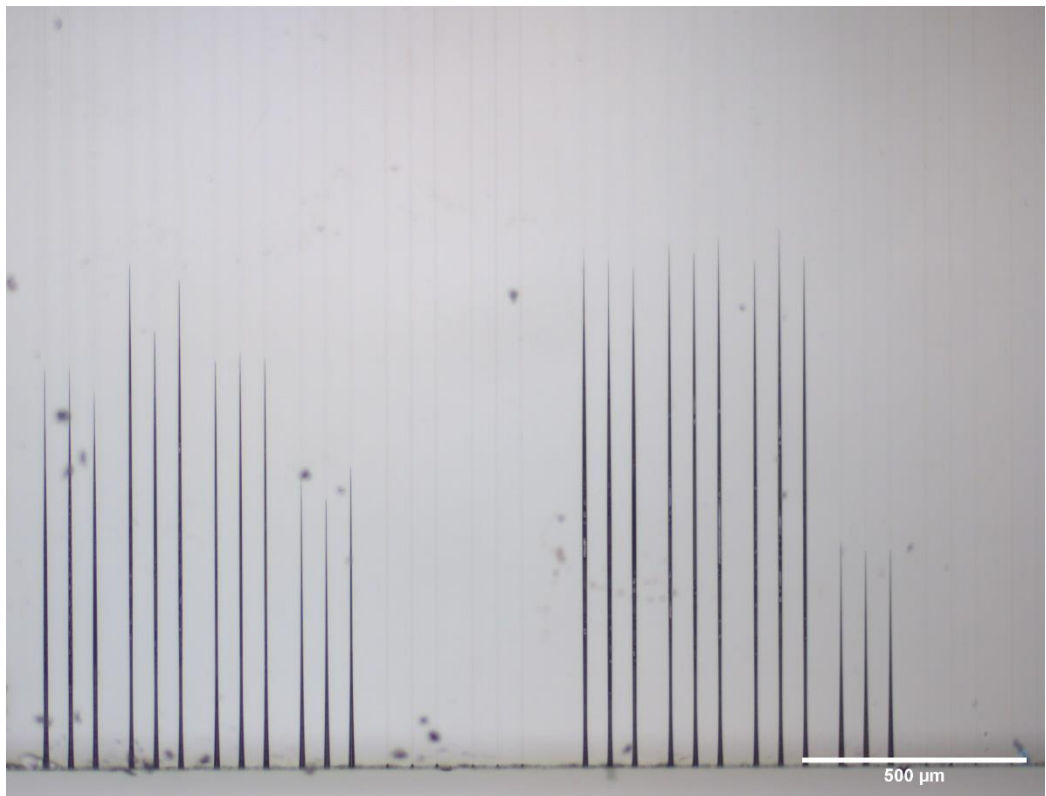
Bandinys KOH šarme išdintas 3 valandas. Selektivumas skaičiuotas pagal (1) formulę.

Naudojami lazeriniai parametrai pateikti 1 lentelėje. Ankstesniuose testuose išmėginus 400 – 1200 fs trukmės, 2 – 4,5 μJ energijos impulsus ir bandinį transliuojant 1 – 6 mm/s greičiu didžiausias pasiektas selektivumas siekė 45. Literatūroje didesnės borosilikatinio stiklo selektivumo vertės pasiekiamos naudojant keletą ps trukmės impulsus bei naudojant didesnius (>50 mm/s) judėjimo greičius [2, 20], todėl toliau bandymai atlikti keičiant impulso trukmę 750 – 5000 fs ruože, o bandinys transliuojamas 10 – 110 mm/s greičiu.

Eksperimentas darytas naudojant poliarizaciją statmeną judėjimo kryptį bei pakartotas naudojant poliarizaciją lygiagrečią judėjimo kryptį. Keičiant parametrus pavyko išsėdinti kanalus stiklo bandinyje; išsėdinti kanalai matomi 5 pav. Ilgiausi išsėdinti kanalai apie 1250 μm ilgio.

1 lentelė. Eksperimente keičiami parametrai

Eksperimente keičiami parametrai	
Lazerio dažnis	200 kHz
Impulso trukmė	750 – 5000 fs
Impulso energija	1 – 5 μJ
Bandinio transliavimo greitis (atstumai tarp šūvių bandinyje)	10 – 110 mm/s (0,005 – 0,55 μm)



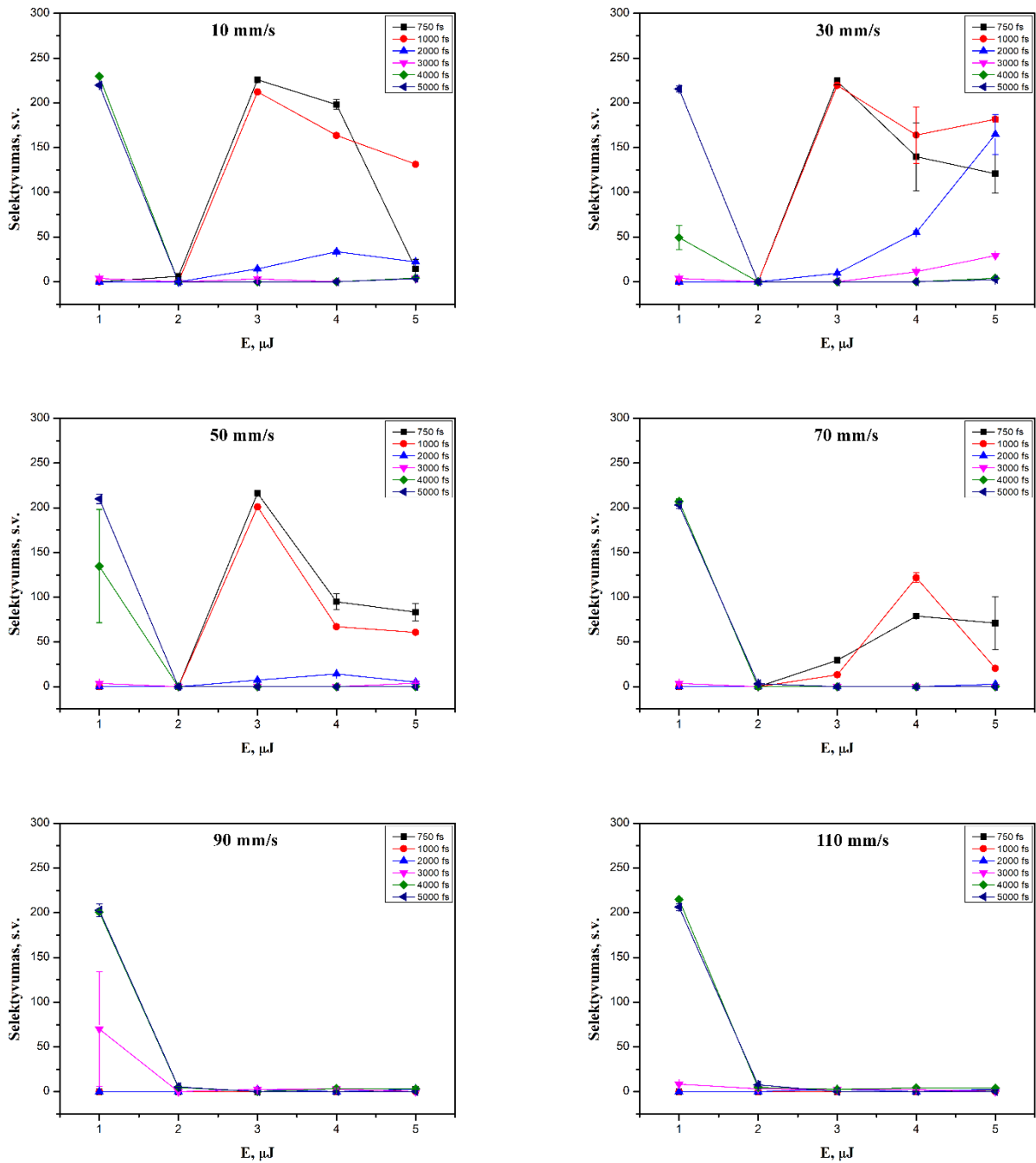
5 pav. Kanalai po ėsdinimo.



6 pav. Kanalai po ėsdinimo, kai naudojami 400 – 1200 fs trukmės, 2 – 4,5 μJ energijos impulsai ir bandinys transliuojamas 1 – 6 mm/s greičiu.

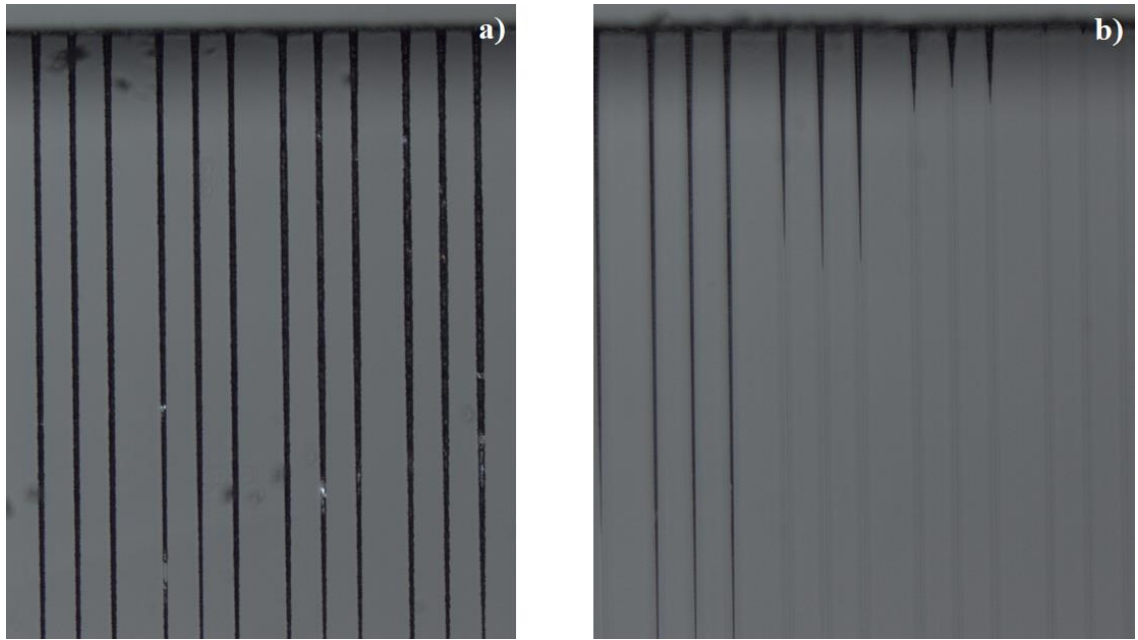
6 pav. kairiojoje pusėje matoma modifikuota linija tamsi, o dešinėje pusėje vos matoma tūrinė modifikacija. Bandinio judėjimo greitis iš kairės į dešinę keičiamas nuo 1 iki 6 mm/s (pirmasis testas). Kairėje pusėje esanti tamsi linija gali būti mikroprogimai ar persilydžiusi medžiaga dėl didelio šūvių tankio nulemtos šilumos kaupimosi, o štai dešinėje optiniu mikroskopu vos matoma modifikacija yra medžiagos sutankėjimas. Eksperimento metu pastebėta, kad didžiausia ėsdinimo sparta (o tuo pačiu ir didžiausias selektyvumas) buvo būtent ten, kur suformuotas lazeriu pažeidimas optiniu mikroskopu buvo matomas kaip medžiagos sutankėjimas. Verta paminėti, kad optinio mikroskopo pagalba nepavyko nustatyti tarpinės būsenos tarp tūrinių modifikacijų (modifikacija atrodė arba kaip mikroprogimai, arba buvo visai neregima, o tarpiniame parametrų rinkinyje esantys stiklo tankio pokyčiai atrodė identiški vieni kitiems). Pažeistos stiklo struktūros pakanka ėsdinimo spartos padidinimui, tačiau per dideli mikroprogimai riboja selektyvumą dėl įtrūkimų, burbulų susidarymo modifikuotoje srityje. Gaunama pertraukta tūrinė modifikacija stabdo šarmo difuziją į ėsdinamą kanalą [21]. Tai reiškia, kad lazerinių parametrų rinkiniu sukuriama modifikacija turėtų būti optimali selektyvumui pasiekti – tai yra impulso energija, trukmė ir šūvių tankis turi būti pakankami stiklo struktūrai pakeisti ir padidinti laisvės laipsnių skaičių, kas lemia aktyvesnę reakciją su kalio šarmu, tačiau neturėtų būti sukuriami mikroprogimai, įtrūkimai ar perlydoma medžiaga, kurie ribotų ėsdinimo spartą.

Kai poliarizacija statmena bandinio judėjimo kryptčiai, didžiausia pasiekta selektyvumo vertė buvo apie 230. Šį rezultatą lyginant su ankstesniais testais pasiektas kur kas aukštesnis selektyvumas naudojant keleto pikosekundžių trukmės impulsus kaip ir literatūroje [2]. Selektvumo reikšmė  $>200$  pasiekta, bandinį transliuojant praktiškai visais naudotais greičiais (7 pav.). Naudojant 750-1000 fs trukmės impulsus  $>200$  selektyvumas (ar artimas 200) pasiektas naudojant 3  $\mu\text{J}$  impulsus ir bandinį transliuojant 10 – 50 mm/s greičiu. Įdomu tai, kad naudojant 4 – 5 ps trukmės ir 1  $\mu\text{J}$  impulso energijos impulsus selektyvumas išlieka praktiškai nekintantis visiems naudojamiems judėjimo greičiams nuo 10 mm/s iki 110 mm/s ir yra didesnis nei 200. Ši prie ilgesnių impulso trukmių sukuriama tūrinė modifikacija mažai priklauso nuo šūvių persiklojimo, tačiau selektyvumas didesnei nei 1  $\mu\text{J}$  impulso energijai itin mažas – galima priežastis yra medžiagos perlydymas naudojant ilgesnės trukmės ir didesnės energijos impulsus, kas stabdo KOH šarmo tirpalo difuziją gilyn į kanalą.



7 pav. Selektyvumo priklausomybė nuo impulso energijos, bandinį transliuojant 10-110 mm/s greičiu. Poliarizacija statmena bandinio judėjimo kryptiai.

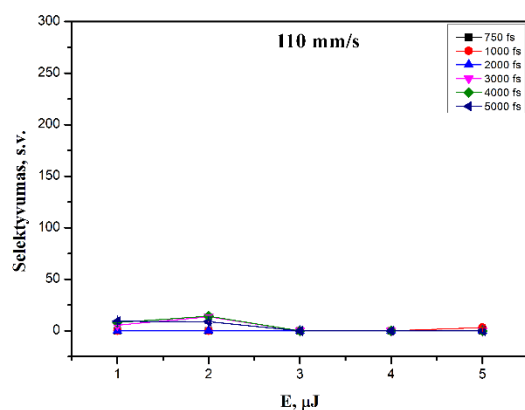
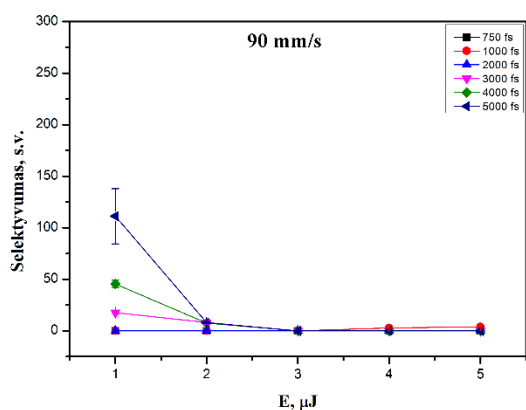
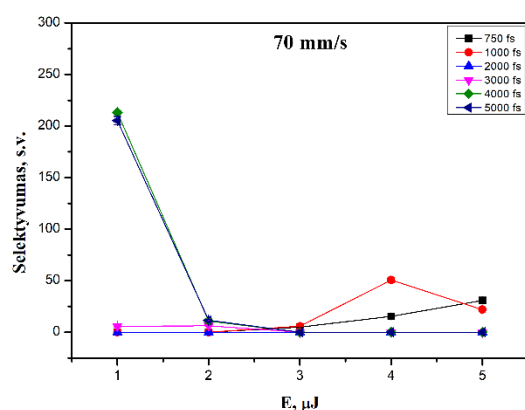
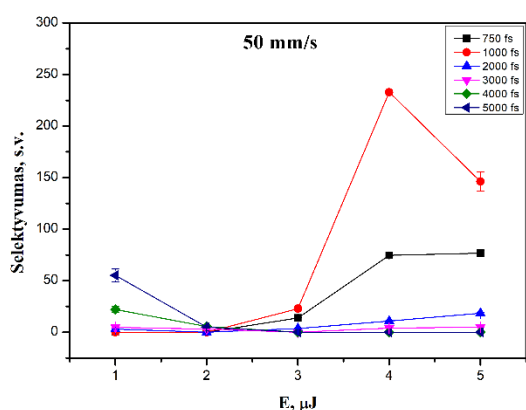
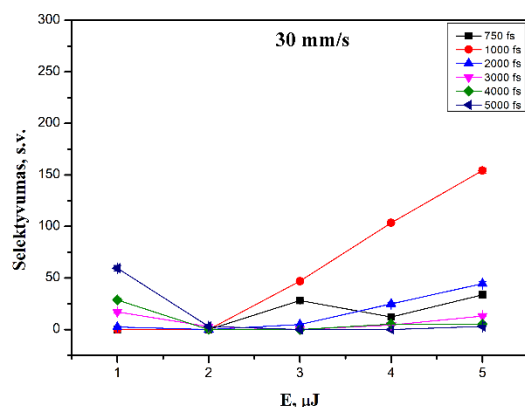
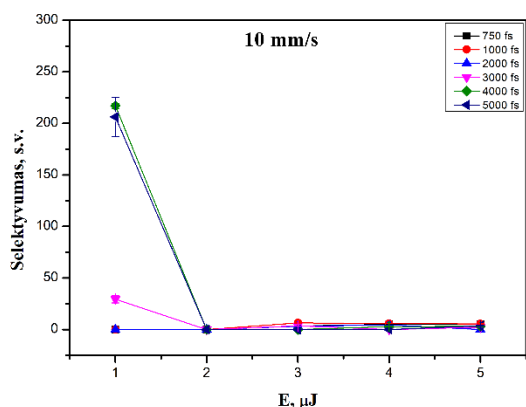
Paviršiaus šiurkštumui didelę įtaką daro lazerinio fabrikavimo parametrai – daryti prie ilgesnių impulso trukmių ir mažesnės impulso energijos atrodo gana šiurkštūs, porėti, o prie didesnių impulso energijų bei trumpesnių impulso trukmių kanalai pastebimai lygesni (8 pav.). Optiniu mikroskopu gana gerai matomi nelygumai, tad kanalo paviršiaus šiurkštumas tikrai nemažas.



8 pav. Išėsdinti kanalai naudojant 5 ps trukmės ir 1  $\mu\text{J}$  energijos impulsus (a) ir išėsdinti kanalai naudojant 750 fs trukmės ir 4  $\mu\text{J}$  energijos impulsus (b).

Eksperimentas pakartotas naudojant poliarizaciją, lygiagrečią bandinio judėjimo kryptį (9 pav.). Šiuo atveju aukštas selektyvumas ( $>200$ ) naudojant 4 – 5 ps trukmės impulsus prie 1  $\mu\text{J}$  impulso energijos pastebimas tik naudojant 10 mm/s ir 70 mm/s bandinio transliavimo greitį. Naudojant didesnės energijos impulsus (4 – 5  $\mu\text{J}$ ) aukštesnis selektyvumas (iki 150) pastebimas naudojant 1 ps trukmės impulsus ir tik 30 – 50 mm/s bandinio transliavimo greičių ruože. Bendrai selektyvumo vertės mažesnės didesniame naudotų parametų ruože lyginant su atveju, kai poliarizacija statmena bandinio transliavimo kryptį.





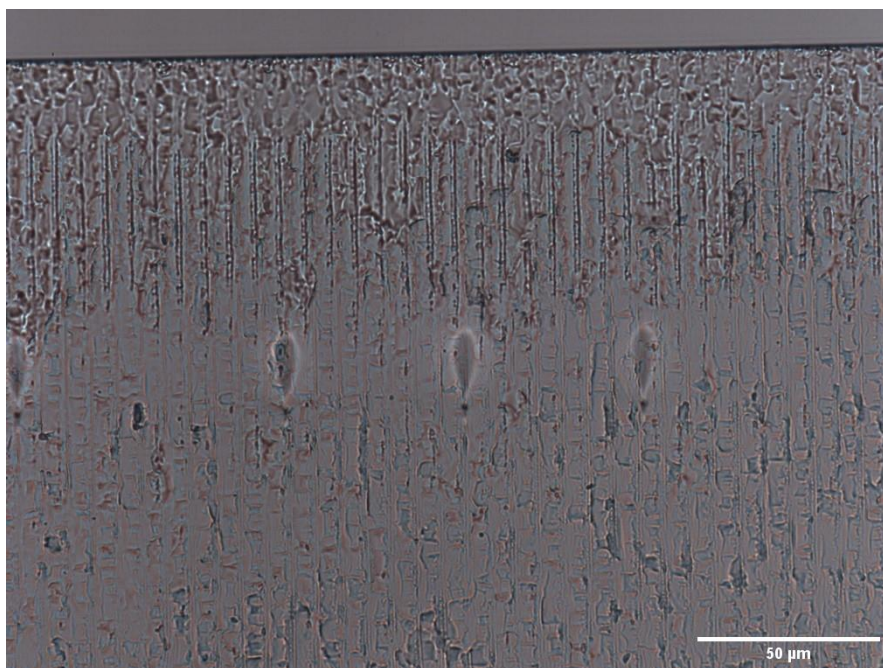
9 pav. Selektivitymo priklausomybė nuo impulso energijos, bandinį transliuojant 10-110 mm/s greičiu. Poliarizacija lygiagreti bandinio judėjimo kryptčiai.

Borosilikatinio stiklo cheminio ęsdinimo selektivitymas nebuvo toks žymus kaip tarkime lydyto kvarco, kurio selektivitymas, randamas literatūroje, gali būti ir maždaug 1400 [1]. Lydytame kvarce sutinkamas antrojo tipo pažeidimas – nanogardelių formavimas – dažniausiai siejamas su itin padidėjusiu selektivitymu [15], todėl vienas svarbiausių reikalavimų milžiniškam selektivitymui pasiekti yra stabilus nanogardelių formavimas stikle. Tuo tarpu borosilikatiniame stikle nanogardelės įprastai nesusiformuoja [22], tačiau buvo įmanoma pastebėti tūrinius pokyčius bandinyje.

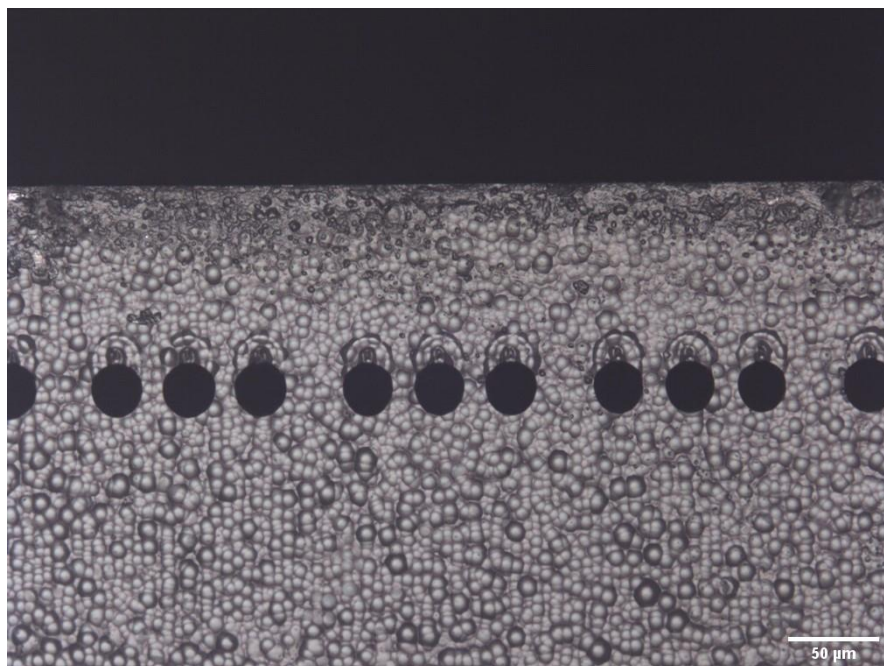
Nanogardelių susidarymas nėra vienintelis ir didžiausią selektyvumą limituojantis faktorius stiklams, turintiems kelis gardelės modifikatorius. Stiklą paveikus lazerine spinduliuote, modifikuota sritis gali pakeisti sandarą – galima pastebėti lūžio rodiklio pokyčius, medžiagos įtempius, sutankėjimą, spalvinių centrų susidarymą. Šie pokyčiai medžiagoje reiškia nutrauktus Si-O ir kitų jonų ryšius, kas gali padidinti ėsdinimo spartą. Galimai naudojama poliarizacija vis tiek turi įtakos kuriamai stiklo modifikacijai, kuri ėsdinama sparčiau už lazeriu nepaveiktą sritį. Poliarizacijos įtaka kuriamai modifikacijai pastebima ir literatūroje – borosilikatiniame stikle indukuojama delsa didesnė naudojant statmeną bandinio transliavimo kryptį poliarizaciją [23]

Pastebima kūginė kanalo forma susidaro dėl prastos KOH tirpalo difuzijos gilyn į pažeistą kanalą. Tai reiškia, kad OH<sup>-</sup> jonų koncentracija yra didesnė arčiau paviršiaus ir susidaro piltuvėlio formos kanalas. Piltuvo formos susidarymas paaiškinamas maža šarmo koncentracija kanalo viduje, kol turimas kanalas yra ėsdinamas tik iš vienos pusės [24].

Pažvelgus į bandinio skerspjūvį prieš ėsdinimą matoma modifikacija yra lašo formos (10 pav.). Tai pastebėta ir literatūroje – lašo formos pažeidime tamsus taškas yra maksimalaus lazerinio pažeidimo vieta, o likusi lašo dalis yra termiškai modifikuota medžiagos sritis [25]. Taip pat literatūroje šis mažas taškas interpretuojamas kaip mikroįtrūkinimas, einantis išilgai modifikuotos srities, sukeltas mechaninio įtempimo lazerinio proceso metu [3, 20] Po ėsdinimo kanalo įėjimai yra gana simetriški ir ėsdinimas vyksta tarsi iš vieno taško (maksimalios pažaidos taško), net jei modifikuota sritis buvo matoma didesniame plote (11 pav.).



10 pav. Modifikacija prieš ėsdinimą, vaizdas žiūrint į bandinio skerspjūvį.



11 pav. Praėsdinto kanalo jėgimas, vaizdas žiūrint į bandinio skerspjūvį.

Didžiausias pasiektas selektyvumas viršijo 200 ir galima išskirti dvi sritis, kurios įgalina išėsdinti panašaus ilgio, tačiau skirtingo šiurkštumo, kanalus. Naudojant 4 – 5 ps trukmės 1  $\mu\text{J}$  energijos impulsus praktiškai visiems bandinio transliavimo greičiams gaunamas kanalas net optiniu mikroskopu atrodo netolygus, kas reiškia gana šiurkštų kanalo paviršių. Tai gali būti siejama su kuriu pažeidimo tipu stiklo tūryje – naudojant ilgesnę impulso trukmę padidinamas energijos kiekis, perduodamas stiklo gardelei, kas lemia mikroprogimus, persilydymą. Naudojant 750 – 1000 fs trukmės 3 – 4  $\mu\text{J}$  energijos impulsus kanalas optinio mikroskopo pagalba atrodo gerokai lygesnis, tačiau šioje srityje aukštam selektyvumui pasiekti reikalingas optimalus šūvių persiklojimas, kuris yra pasiekiamas bandinį transliuojant 10 – 50 mm/s greičiu. Didžiausios selektyvumo vertės gautos naudojant poliarizaciją, statmeną bandinio judėjimo kryptį, vadinasi poliarizacija turi įtaką kuriamai modifikacijai, kuri siejama su didesne ėsdinimo sparta.

7 pav. matomas itin mažas selektyvumas visoms naudotoms impulso trukmėms bei bandinio transliavimo greičiams naudojant 2  $\mu\text{J}$  energijos impulsus. Mikroskopo pagalba prie šios impulso energijos išėsdinti kanalai praktiškai nestebimi, o pažeidimas yra sunkiau įžiūrimas nei prie kitų parametrų (kur selektyvumas bent  $>10$  s.v.). Lyginant pažeidimus prie 2  $\mu\text{J}$  energijos šis yra netolygus, trūkinėjantis, su keliais retai pastebimais tamsesniais taškais (greičiausiai mikroprogimais) ir platesnis už pažeidimus, kai pastebimas didelis selektyvumas – čia pažeidimas siauresnis ir įžiūrimas porėtumas pažeidimo centre, kuris ir didina ėsdinimo spartą leisdamas efektyviau šarmui patekti į modifikuotą kanalą. Vienas galimų spėjimų kodėl prie 2  $\mu\text{J}$  ir naudojamų impulso trukmių bei bandinio transliavimo greičių toks mažas selektyvumas ir ėsdinimo sparta yra

kad naudojami lazeriniai parametrai yra palankūs formuotis pažeidimui, kuris dėl išplatėjimo ir itin mažo porėtumo gali būti identifikuojamas kaip perlydyto stiklo kanalas, kuris nepadidina ėsdinimo spartos [26].

#### 4.2. Selektyvumo priklausomybės nuo lazerinių parametrų tyrimas stiklui, turinčiam daugiau modifikatorių

Norint išsiaiškinti kaip selektyvumas priklauso nuo didesnio kiekio tiltelinių atomų eksperimente naudojamas stiklas su daugiau modifikatorių. Stiklo cheminė sudėtis yra ~61% O; ~19% Si; ~5% Al; ~3% B (ir mažos dalys kitų šarminių ir šarminių žemės metalų). Bandinys KOH šarme ėsdintas 3 valandas.

2 lentelė. Eksperimente keičiami parametrai

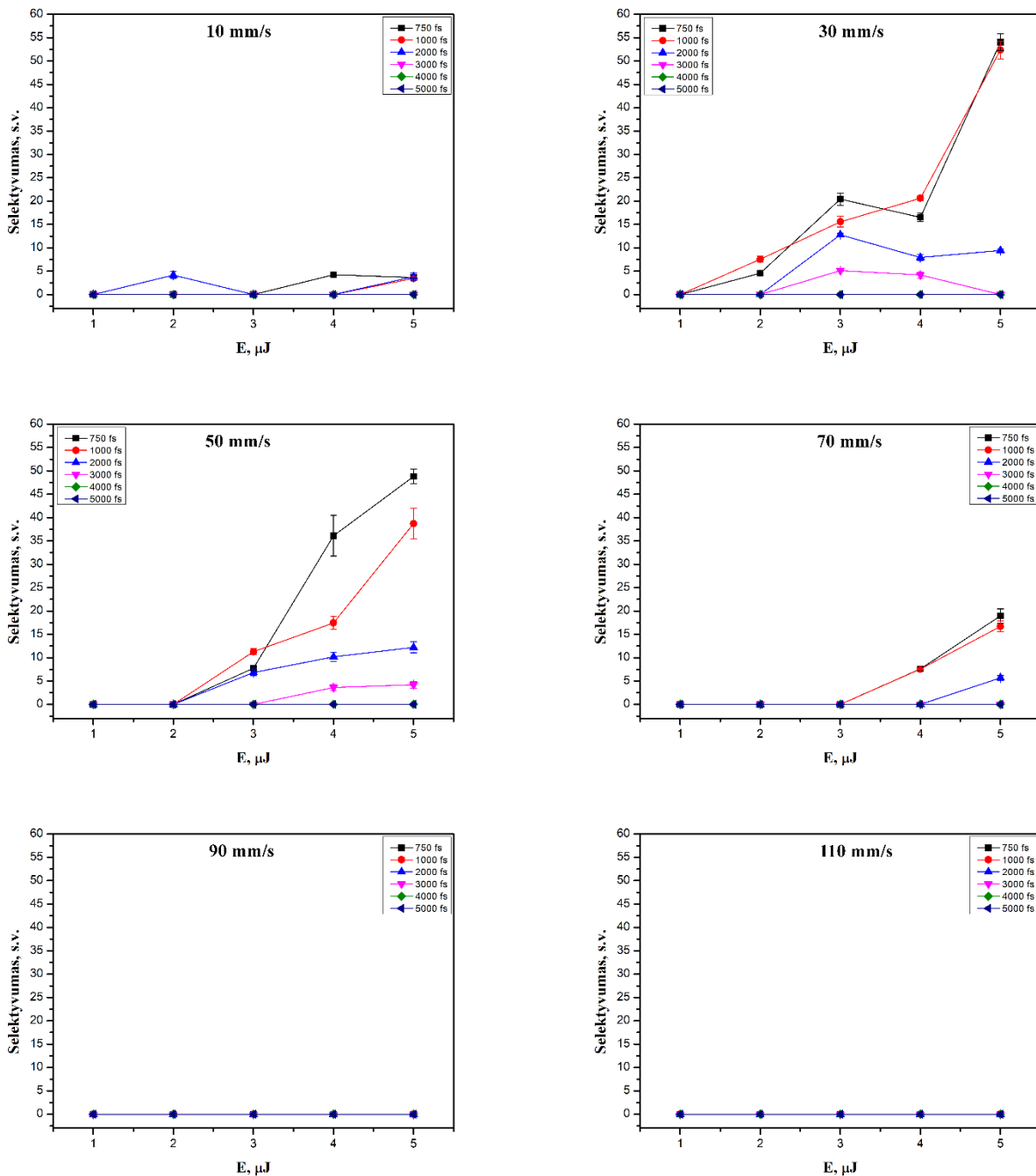
Eksperimente keičiami parametrai	
Lazerio dažnis	200 kHz
Impulso trukmė	750 – 5000 fs
Impulso energija	1 – 5 $\mu$ J
Bandinio transliavimo greitis (atstumai tarp šūvių bandinyje)	10 – 110 mm/s (0,005 – 0,55 $\mu$ m)

Eksperimento eiga panaši į taikytą su borosilikatiniu stiklu – vieną kartą poliarizacija statmena, o kitą kartą lygiagrečiai bandinio judėjimo kryptčiai. Naudojant tuos pačius parametrų rinkinius kaip ir borosilikatiniame stiklui modifikuoti pastebimi kiek skirtingi rezultatai ir po 3 valandų ėsdinimo išėsdinti kanalai vos įžiūrimi – ėsdinimo sparta stiklui su daugiau modifikatorių pastebimai mažesnė lyginant su borosilikatiniu stiklu.

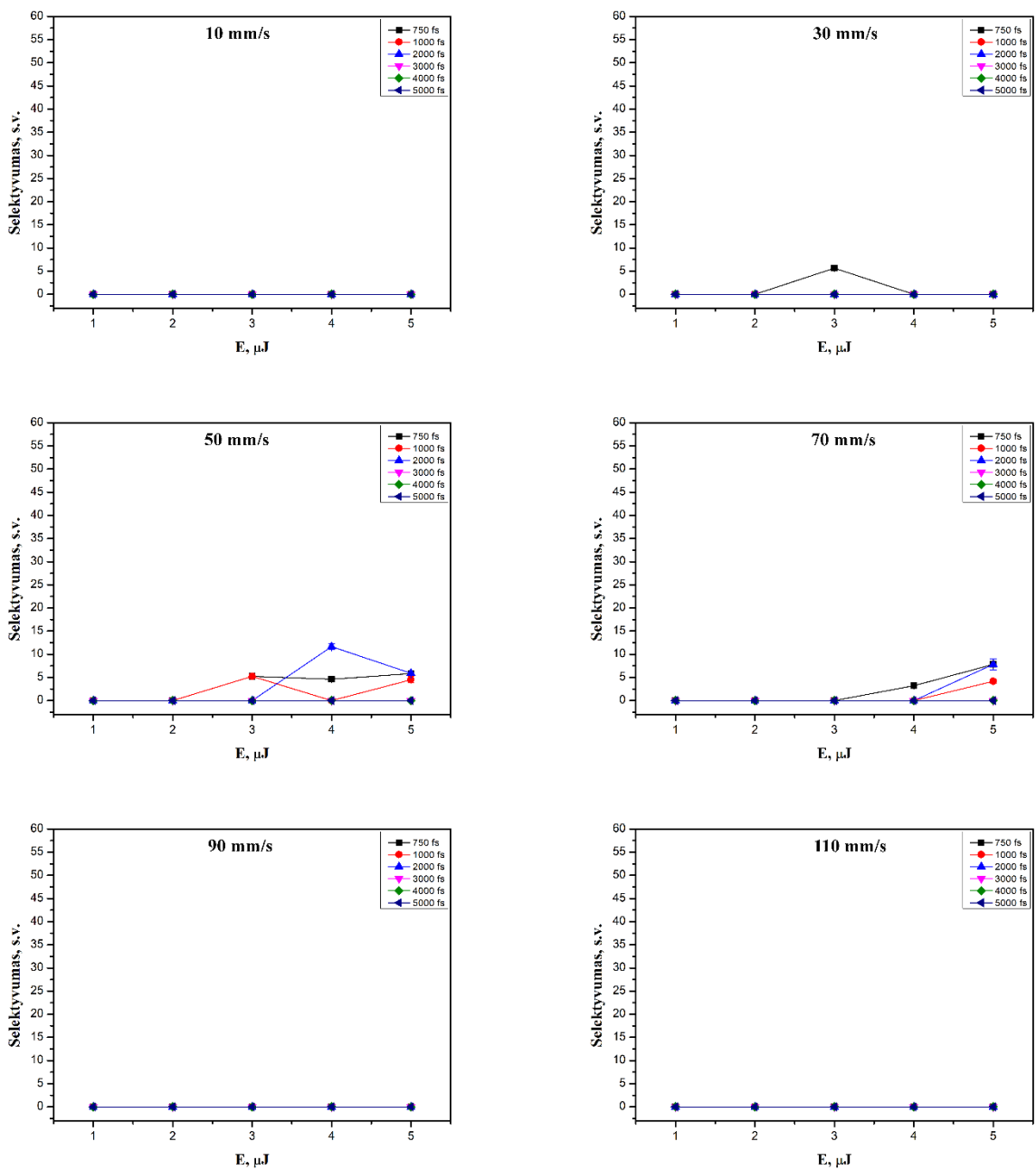
Tiriant stiklą su daugiau modifikatorių didžiausias selektyvumas siekė 54 naudojant 750 fs trukmės 5  $\mu$ J impulsus ir bandinį transliuojant 30 mm/s greičiu. Selektyvumo padidėjimas pastebimas 30 – 70 mm/s transliavimo greičių ruože naudojant 750 – 1000 fs trukmės 3 – 5  $\mu$ J impulso energijos impulsus. Žymiausias selektyvumo didėjimas pastebimas naudojant 750 – 1000 fs trukmės 4 – 5  $\mu$ J impulsus ir bandinį transliuojant 30 mm/s ir 50 mm/s greičiais. Bandinį transliuojant 90 – 110 mm/s greičiu modifikuotos sritys nėra ėsdinamos sparčiau už nemonifikuotas sritis. Tai galima būtų susieti su per mažu lazerio impulsų persiklojimu, kuris užkerta kelią vientisos modifikacijos stiklo tūryje susidarymui.

Kai poliarizacija lygiagreti bandinio judėjimo kryptčiai pastebimas bendras selektyvumo sumažėjimas. 10, 90, 110 mm/s judėjimo greičiams modifikuotos sritys neėsdinamos greičiau nei nemonifikuotos sritys. 50 – 70 mm/s judėjimo greičiams selektyvumas dar kiek didesnis (iki 15) prie 4 – 5  $\mu\text{J}$  impulso energijų, tačiau bendrai labai nežymus.

Naudojama poliarizacija taip pat turėjo įtaką kuriamai tūrinei modifikacijai, o rezultate ir ėsdinimo spartai ir statmena bandinio judėjimo kryptčiai poliarizacija lėmė aukštesnę selektyvumą. Didesnė dalis modifikatorių lemia žemesnę selektyvumą lyginant su borosilikatiniu stiklu.



12 pav. Selektivityvumo priklausomybė nuo impulso energijos, bandinį transliuojant 10-110 mm/s greičiu. Poliarizacija statmena bandinio judėjimo kryptčiai.



13 pav. Selektyvumo priklausomybė nuo impulso energijos, bandinį transliuojant 10-110 mm/s greičiu. Poliarizacija lygiagrečiai bandinio judėjimo kryptčiai.

Ekspertas pakartotas naudojant tas pačias poliarizacijos pasukimo kampo ir trukmės vertes, tačiau padvigubinus naudojamą impulsų energiją. Taip tikintis pasiekti dar didesnio selektyvumo vertes naudojant didesnes impulso energijas. Kaip pastebėta iš ankstesnių rezultatų naudojant 750 – 1000 fs trukmės 4 – 5 μJ impulsus selektyvumas vis didėjo. Padidinus galią, nepastebėtas selektyvumo padidėjimas. Vienintelis skirtumas buvo optiniu mikroskopu labiau pastebimos tūrinės modifikacijos stiklo tūryje. Trijų valandų ęsdinimo trukmė šiam stiklui atrodo

gana trumpa, mat ilgiausi kanalai buvo vos  $\sim 130$   $\mu\text{m}$  ilgio, todėl norint tiksliau išmatuoti selektyvumą bandinys ėsdintas 6 valandas. Po šešių valandų ėsdinimo apskaičiuotas selektyvumas nebuvo didesnis, tačiau ilgiausių kanalų ilgiai padvigubėjo ir šiuo atveju buvo  $\sim 255$   $\mu\text{m}$  ilgio.

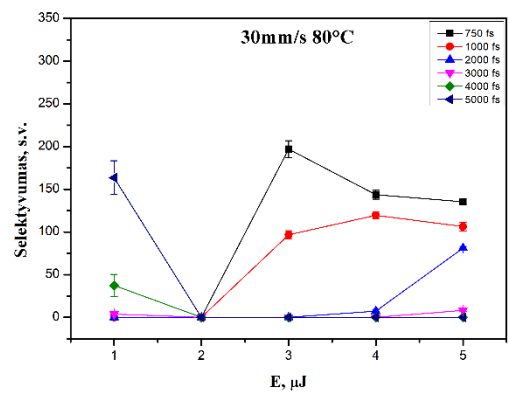
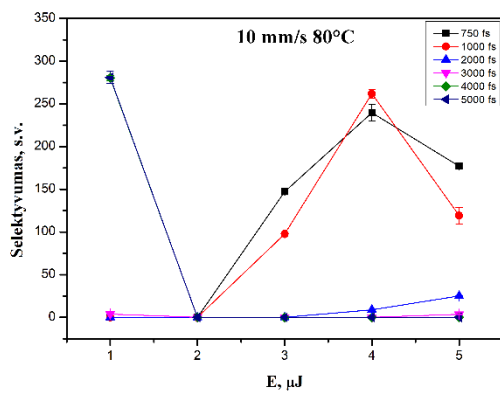
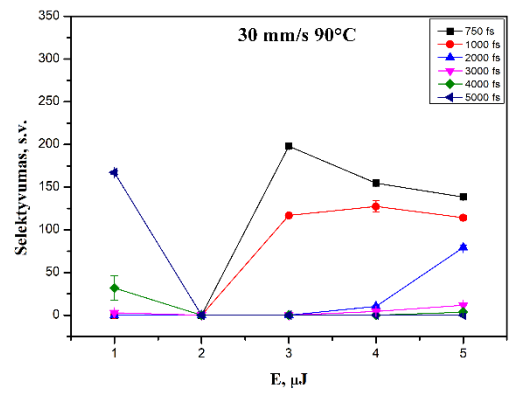
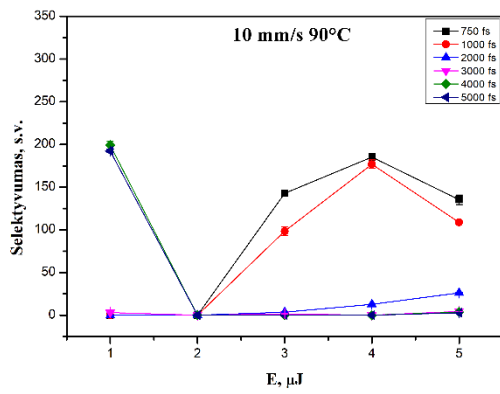
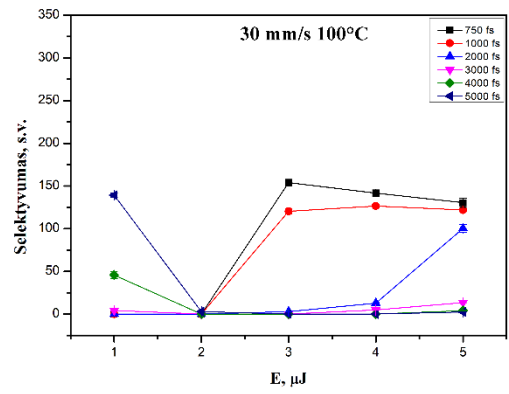
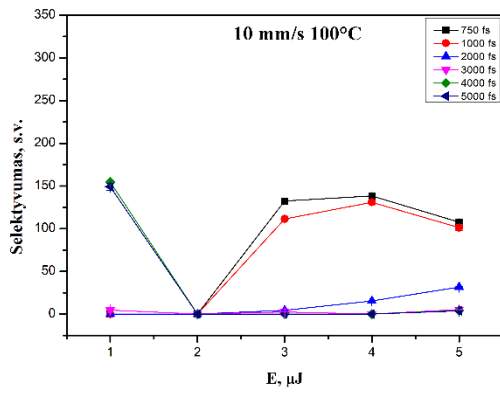
### 4.3. Selektivityumo priklausomybės nuo temperatūros tyrimas

Nuo temperatūros priklauso ne tik cheminės reakcijos sparta, bet ir difuzijos sparta, tad norint ištirti temperatūros įtaką borosilikatinio stiklo bei stiklo su daugiau modifikatorių ėsdinimo selektyvumui bandiniai yra ėsdinami  $100^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$  ir  $80^\circ\text{C}$  temperatūros KOH šarme. Skirtingai nei prieš tai atliktuose testuose indeliai su bandiniais talpinami ne į verdančio vandens vonelę, bet į krosnį tikintis tiksliau palaikyti ėsdinimui naudojamą temperatūrą. Naudojama statmena bandinio judėjimo kryptiai poliarizacija dėl ankstesniuose eksperimentuose nustatyto aukštesnio selektyvumo.

Borosilikatinis stiklas ėsdinamas 3 valandas, o stiklas su daugiau modifikatorių – 17 valandų. Stiklas su daugiau modifikatorių ėsdinamas ilgiau nei ankstesniuose testuose tam, kad prie žemiausios  $80^\circ\text{C}$  temperatūros pavyktų tiksliau fiksuoti skirtumus tarp skirtingų lazerinių parametru poveikio.

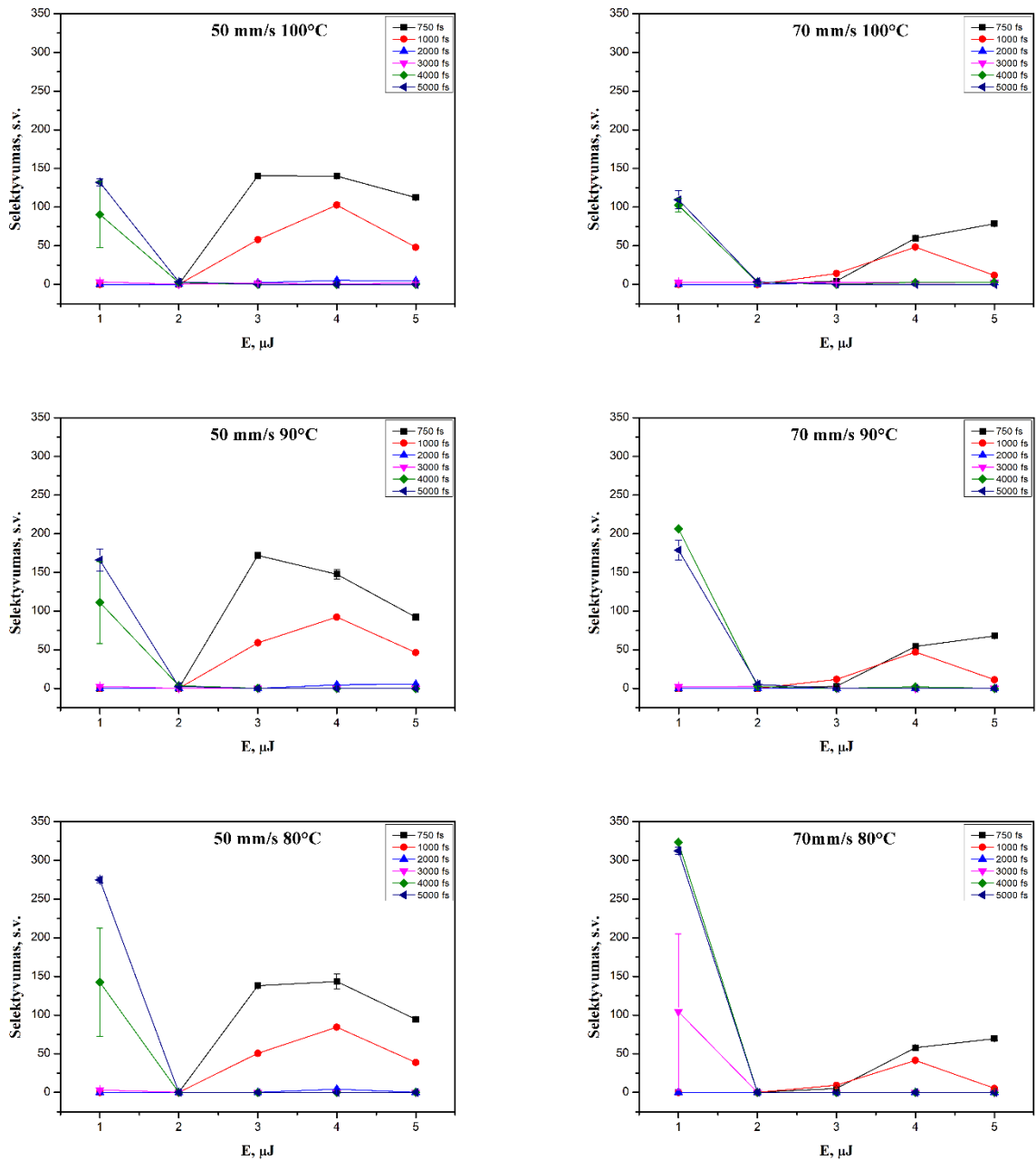
Žiūrint į selektyvumo vertes gautas ėsdinant  $100^\circ\text{C}$  temperatūroje, pastebimas selektyvumo sumažėjimas lyginant su praėjusiais testais. Galimas verčių sumažėjimo paaiškinimas skirtinga ėsdinimo procedūra. Lyginant selektyvumo vertes prie skirtingų temperatūrų atrodo, kad ėsdinant bandinius verdančio vandens vonelėje nebuvo palaikyta  $100^\circ\text{C}$  temperatūra ir buvo žemesnė.

Selektyvumo priklausomybė nuo temperatūros borosilikatiniam stiklui pateikta 14 pav. – 15 pav. Bendrai didžiausios selektyvumo vertės užfiksuotos prie žemiausios ėsdinimui naudotos temperatūros ( $80^\circ\text{C}$ ). Bandinį transliuojant 10 mm/s greičiu gana didelis selektyvumo išaugimas (100 ar daugiau) žemėjant ėsdinimo temperatūrai pastebimas naudojant 4 – 5 ps trukmės ir 1  $\mu\text{J}$  impulsus bei naudojant 750 fs – 1 ps trukmės ir 3 – 4  $\mu\text{J}$  impulsus. 30 mm/s atveju nepastebimas toks didelis selektyvumo augimas. Prie 50 mm/s judėjimo greičio didesnis selektyvumo augimas pastebimas tik naudojant 5 ps ir 1  $\mu\text{J}$  impulsus. Pasiekus 70 mm/s bandinio transliavimo greitį pastebimas didžiulis selektyvumo augimas mažėjant ėsdinimui naudojamą temperatūrą prie 4 – 5 ps trukmės ir 1  $\mu\text{J}$  energijos impulsų. Selektivityumo augimas prie šių lazerinių parametru pastebimas ir naudojant 90 mm/s ir 110 mm/s transliavimo greičius – temperatūrai sumažėjus nuo  $100^\circ\text{C}$  iki  $80^\circ\text{C}$  selektyvumas išauga atitinkamai  $\sim 220$  s.v. ir  $\sim 190$  s.v.



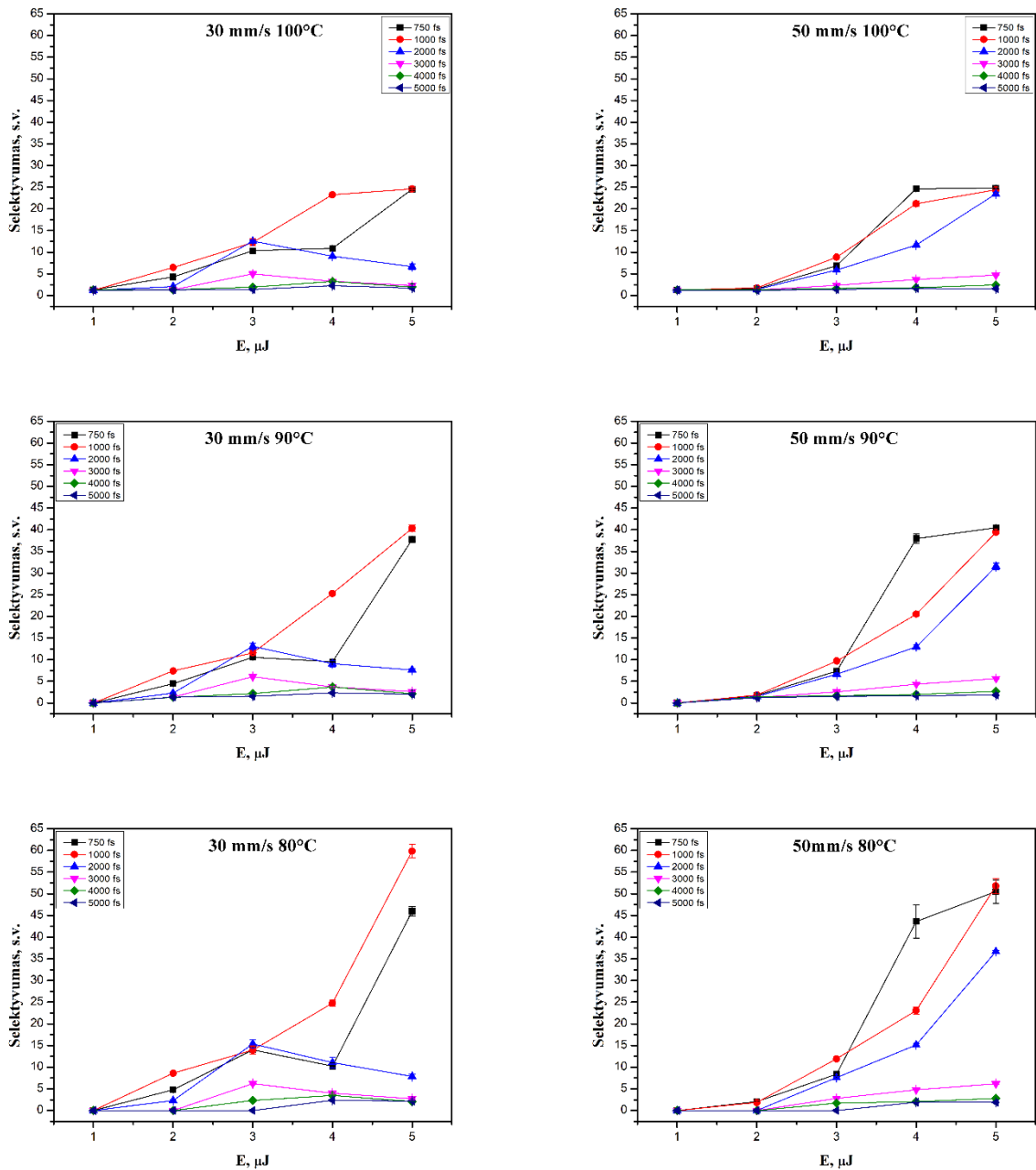
14 pav. Selektivitymo priklausomybė nuo impulso energijos bandinį transliuojant 10 mm/s ir 30 mm/s greičiu ir ėsdinant 100 – 80°C temperatūroje. Borosilikatinis stiklas.





15 pav. Selektivitymo priklausomybė nuo impulso energijos bandinį transliuojant 50 mm/s ir 70 mm/s greičiu ir ėsdinant 100 – 80°C temperatūroje. Borosilikatinis stiklas.

Selektivitymo priklausomybė nuo temperatūros stiklui su daugiau modifikatorių pateikta 16 pav. Didžiausios selektivitymo vertės pastebimos bandinį transliuojant 30 – 70 mm/s greičiu, o didžiausias augimas 30 – 50 mm/s greičių ruože. Žemėjant ėsdinimui naudojamai temperatūrai nuo 100°C iki 80°C 30 mm/s atveju selektivitymas labiausiai augo 750 fs – 1 ps trukmės ir 4 – 5 μJ energijos ruože. Bandinį transliuojant 50 mm/s greičiu augimas mažinant temperatūrą taip pat pastebimas naudojant 2 ps trukmės 5 μJ energijos impulsus.

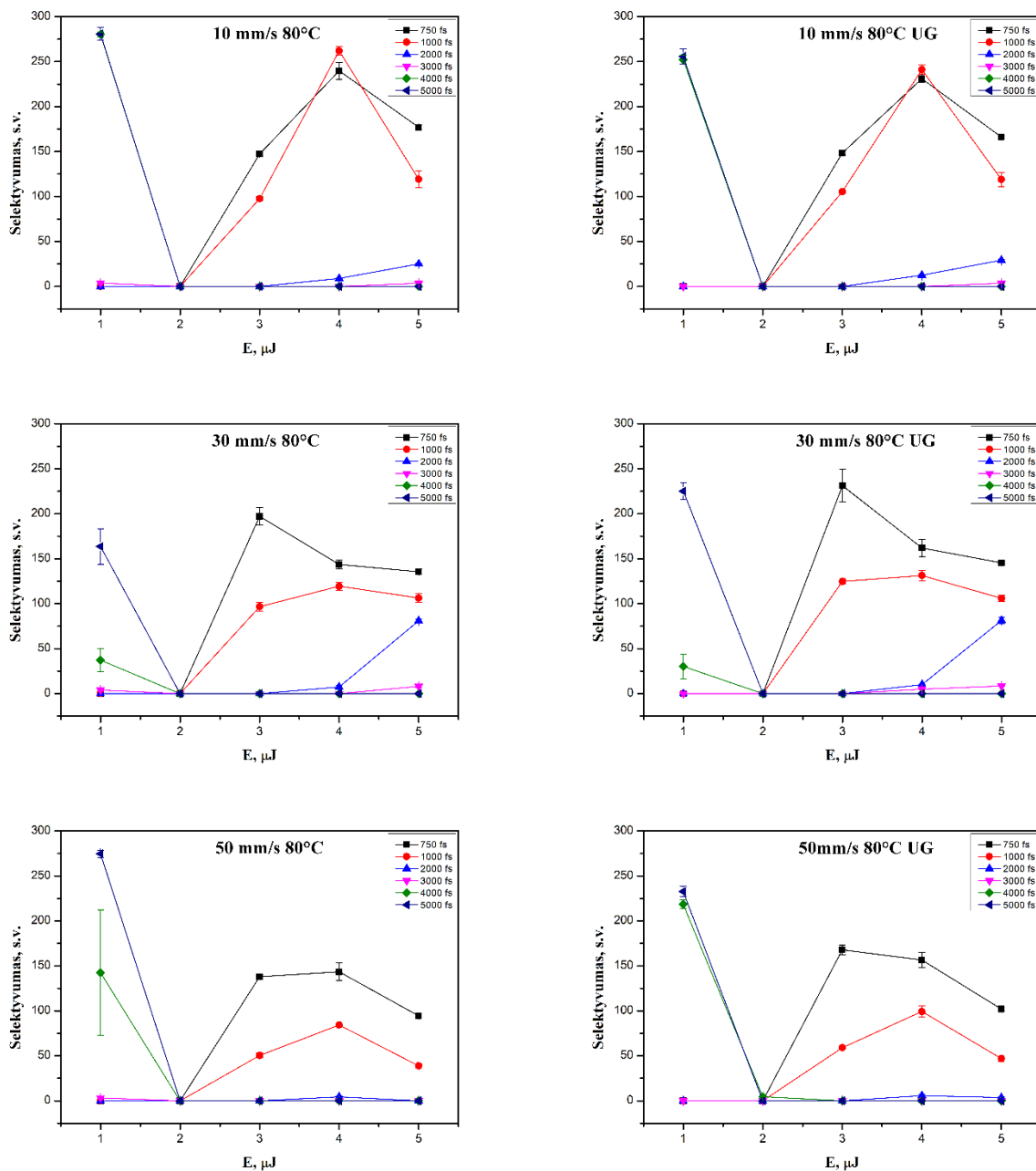


16 pav. Selektyvumo priklausomybė nuo impulso energijos bandinį transliuojant 30 mm/s ir 50 mm/s greičiu ir ėsdinant 100 – 80°C temperatūroje. Stiklas su daugiau modifikatorių.

Abiem stiklam pastebimas selektyvumo augimas mažinant ėsdinimui naudojamą temperatūrą. Didinant temperatūrą ne tik didėja cheminės reakcijos sparta, bet ir difuzijos sparta, todėl buvo tikimasi prie didesnės ėsdinimo temperatūros pastebėti didesnę selektyvumą.

Siekiant išsiaiškinti ar difuzija neriboja selektyvaus ėsdinimo atliktas ėsdinimas ir ultragarsinėje (toliau trumpinama UG) vonelėje, palaikant 80°C temperatūrą. Papildoma agitacija ėsdinimo metu turėtų padidinti ėsdinimo spartą jei šis procesas yra difuzijos apribotas šiomis

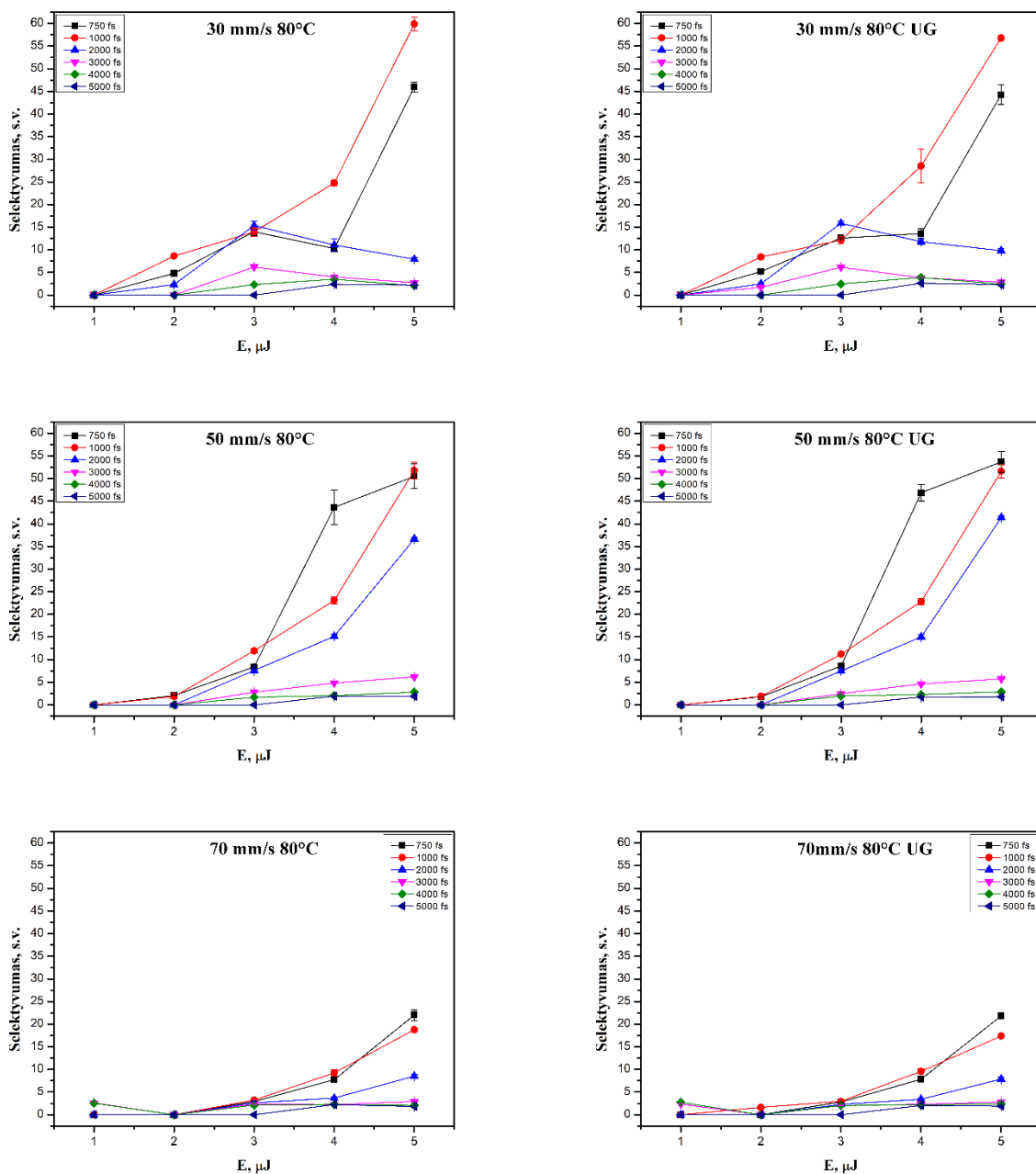
ėsdinimo sąlygomis. Rezultatai borosilikatiniam stiklui pateikti 17 pav., o stiklui su daugiau modifikatorių 18 pav.



17 pav. Selektivitymo priklausomybė nuo impulso energijos bandinį transliuojant 10 – 50 mm/s greičiu ir ėsdinant arba krosnyje arba ultragarsinėje vonelėje (UG) 80°C temperatūros KOH šarme. Borosilikatinis stiklas.

Borosilikatinio stiklo atveju ėsdinimas ultragarsinėje vonelėje neturėjo didelės įtakos selektyvumui. 10 mm/s transliavimo greičiui selektyvumas, pasiektas ėsdinant ultragarsinėje vonelėje, buvo net šiek tiek žemesnis nei ėsdinant krosnyje. Bandinio transliavimo greičiui pasiekus 30 mm/s selektyvumas ėsdinant ultragarsinėje vonelėje šiek tiek išauga naudojant 750 fs – 1 ps

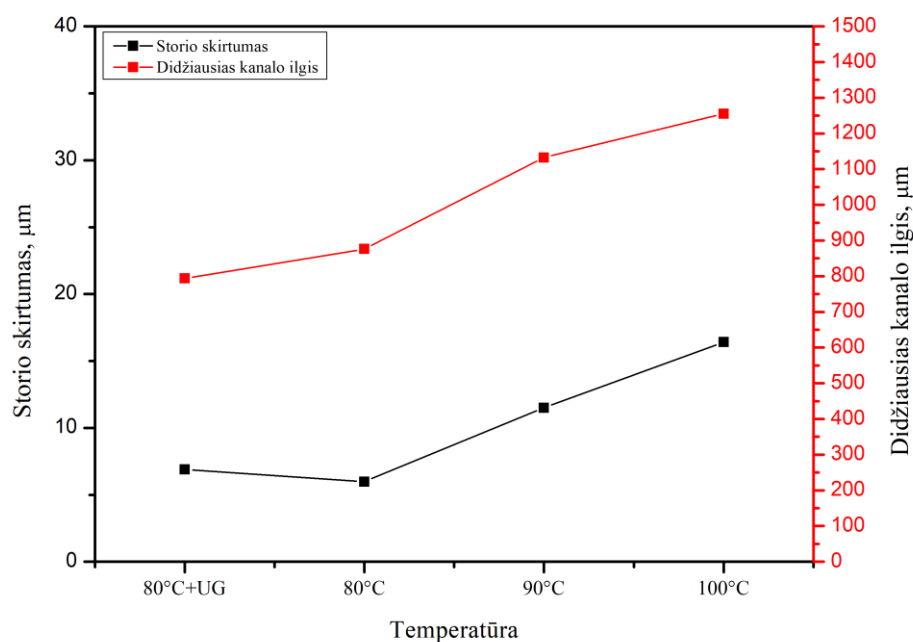
trukmės 3 – 5  $\mu\text{J}$  impulsus ir didesnis pokytis pastebimas kai naudojami 5 ps trukmės 1  $\mu\text{J}$  energijos impulsai – čia selektyvumo vertė išaugo  $\sim 50$  s.v. Kai bandinys transliuojamas 50 mm/s greičiu ir ėsdinamas UG vonelėje nežymus selektyvumo padidėjimas lyginant su ėsdinimu krosnyje pastebimas 750 fs – 1 ps trukmės 3 – 5  $\mu\text{J}$  energijos ruože.



18 pav. Selektivityvumo priklausomybė nuo impulso energijos bandinį transliuojant 30 – 70 mm/s greičiu ir ėsdinant arba krosnyje arba ultragarsinėje vonelėje (UG) 80°C temperatūros KOH šarme. Stiklas su daugiau modifikatorių.

Stiklo su daugiau modifikatorių atveju didesnis selektyvumas ėsdinant UG vonelėje nepastebimas bandinį transliuojant 30 mm/s greičiu. Kai bandinys transliuojamas 50 mm/s greičiu nežymus selektyvumo padidėjimas pastebimas 750 fs – 2 ps trukmės ir 4 – 5 μJ energijos ruože.

Storio skirtumo po ėsdinimo ir ilgiausio kanalo ilgio priklausomybės nuo temperatūros abiem stiklam pateiktos 19 pav. – 20 pav.

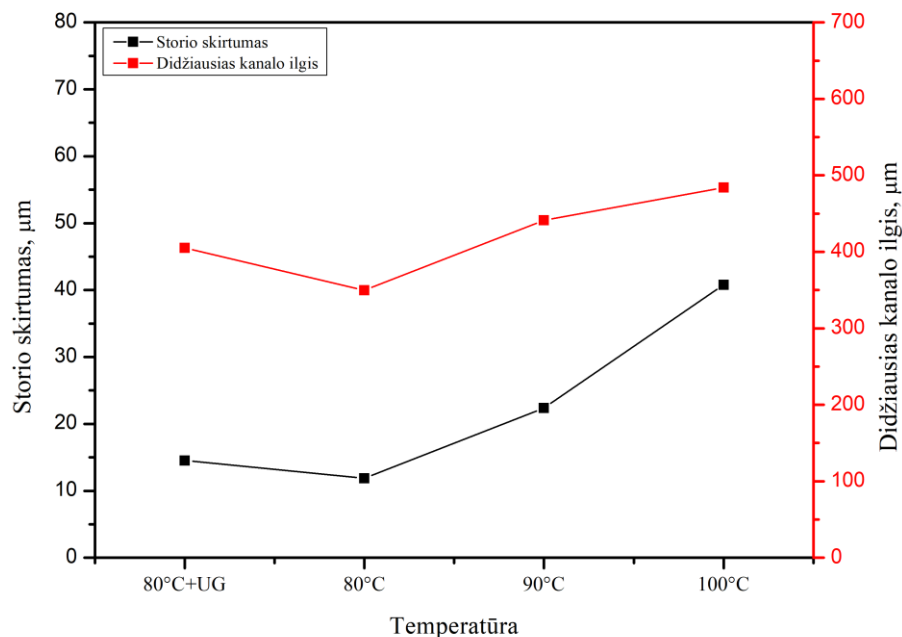


19 pav. Bandinio storio skirtumo po ėsdinimo ir ilgiausio išėsdinto kanalo ilgio priklausomybė nuo temperatūros. Borosilikatinis stiklas, ėsdinimo trukmė 3 valandos.

Borosilikatiniam stiklui keliant ėsdinimo temperatūrą per tą patį laiką išėsdinamas vis ilgesnis kanalas ir tuo pačiu nuėsdinama vis daugiau lazerine spinduliuote nepaveikto stiklo. Šiuo atveju UG vonelėje ėsdinto bandinio storis labiau sumažėjo nei ėsdinant krosnyje, tačiau neišėsdintas ilgesnis kanalas. Selektivityvumas yra santykinis dydis ir priklauso ne tik nuo praėsdinto kanalo ilgio, bet ir nuo lazerine spinduliuote nepaveiktos medžiagos nuėsdinamo kiekio, todėl selektyvumo augimas ar mažėjimas nebūtinai nurodo pasiekimą ilgesnį kanalo ilgį, o toks absoliutus dydis tampa svarbus gaminant tam tikro dizaino darinius stikle.

Stiklui su daugiau modifikatorių pastebimi kiek skirtingi rezultatai. Didėjant ėsdinimo temperatūrai nuėsdinama vis daugiau nmodifikuoto stiklo, tačiau praėsdinamų kanalų ilgis didėja lėtesniu tempu. Šį stiklą ėsdinant UG vonelėje išauga ir kanalo ilgis ir nuėsdinamo nmodifikuoto stiklo kiekis lyginant su ėsdinimu krosnyje toje pačioje temperatūroje. Stiklui su daugiau modifikatorių agitacija ėsdinimo metu turi didesnę įtaką nei borosilikatiniam stiklui ir padidina

ėsdinimo spartą. Šis rezultatas reiškia, kad bent jau prie šių ėsdinimo parametrų (80°C temperatūros KOH šarmo) difuzija yra ribojantis ėsdinimo spartą faktorius. Ėsdinant stiklą su didesne aliuminio dalimi KOH šarme aliuminis sudaro netirpias druskas, kurios sunkina OH<sup>-</sup> jonų difuziją link paviršiaus, ir taip mažina bendrą ėsdinimo spartą. Agitacija ėsdinimo metu neleidžia taip greitai paviršiams pasidengti šiomis netirpiomis druskomis, todėl ėsdinimo sparta išauga.



20 pav. Bandinio storio skirtumo po ėsdinimo ir ilgiausio išėsdinto kanalo ilgio priklausomybė nuo temperatūros. Stiklas su daugiau modifikatorių, ėsdinimo trukmė 17 valandų.

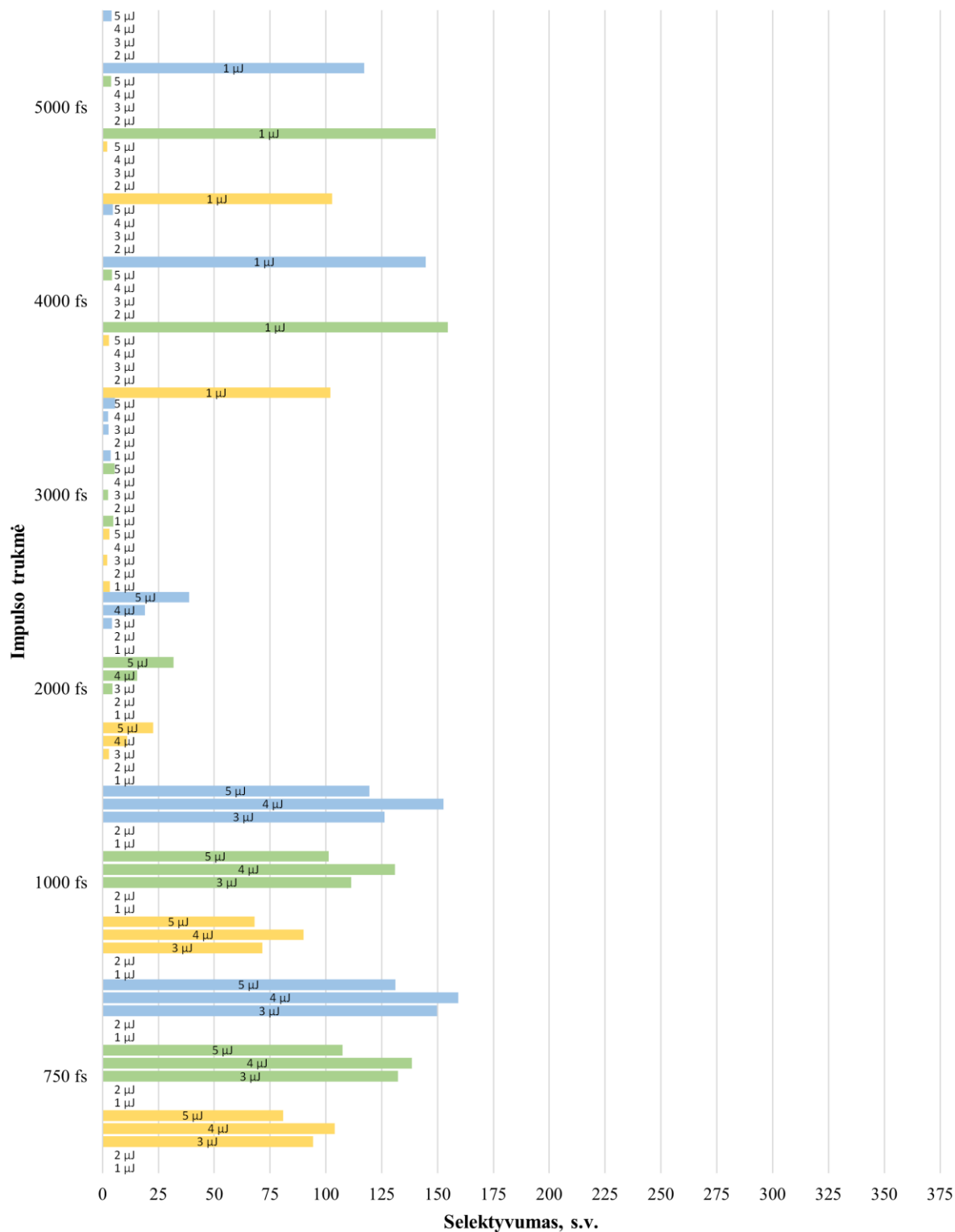
#### 4.4. Selektyvumo priklausomybės nuo šarmo koncentracijos tyrimas

Siekiant išsiaiškinti KOH koncentracijos poveikį pasirinktiems stiklams naudotos trys skirtingos KOH šarmo koncentracijos, toliau vadinamos žema, vidutine ir aukšta. Tokiu būdu tikimasi nustatyti selektyvumo priklausomybę nuo ėsdinimui naudojamų šarmo koncentracijų. Kaip ir anksčiau darytos trys linijos dėl atkartojamumo naudojant tą patį parametrų rinkinį. Poliarizacija statmena bandinio judėjimo kryptims.

Naudojami prieš tai naudotas borosilikatinis stiklas (~80% SiO<sub>2</sub>; ~13% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ~4% Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O; ~2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ir stiklas su daugiau modifikatorių (~61% O; ~19% Si; ~5% Al; ~3% B (ir mažos dalys kitų šarminių ir šarminių žemės metalų)) bei prieš tai naudoti lazeriniai parametrai. Borosilikatinio stiklo bandiniai ėsdinti 3 valandas, o stiklo su daugiau modifikatorių bandiniai ėsdinti 17 valandų skirtingų koncentracijų KOH šarme.

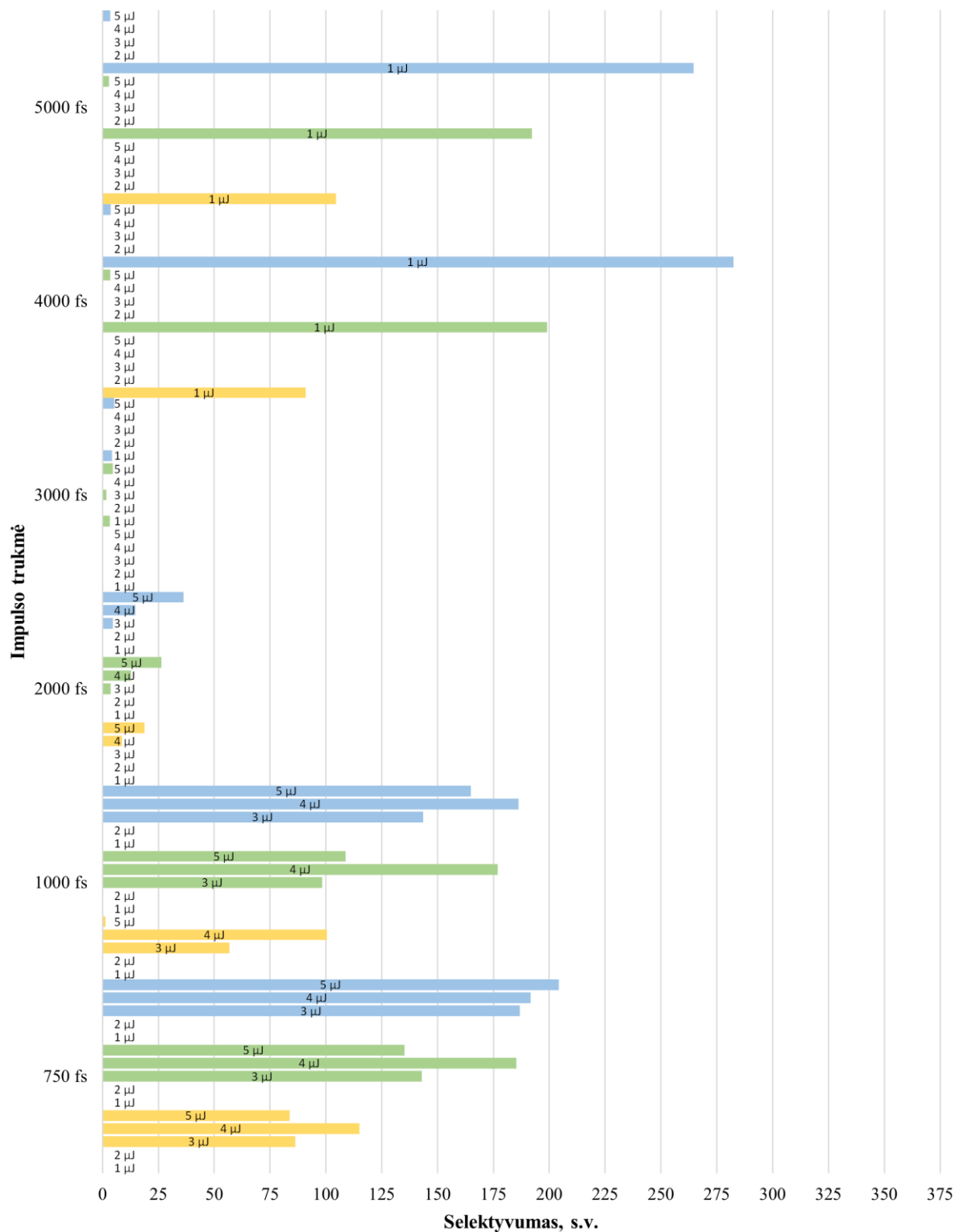
Borosilikatiniam stiklui gauti rezultatai pateikti 21 pav. – 24 pav. Vieni didžiausių selektyvumo pokyčių pastebėti prie 10 mm/s bandinio transliavimo greičio, tad pateiktos priklausomybės šiam greičiui. 359 selektyvumas pasiektas bandinį ėsdinant žemos koncentracijos KOH šarme naudojant 5 ps trukmės 1  $\mu$ J impulsus bandinį ėsdinant 80°C temperatūroje 3 valandas. Praktiškai visiems naudotų parametrų rinkiniams aukščiausios selektyvumo vertės pasiektos naudojant žemos koncentracijos 80°C temperatūros KOH šarmą, o žemiausios selektyvumo vertės – naudojant aukštos koncentracijos 100°C temperatūros KOH šarmą.

Stiklui, turinčiam daugiau modifikatorių, gauti rezultatai pateikti 25 pav. – 28 pav. Didžiausios selektyvumo vertės šiam stiklui pastebėti kuomet bandinys transliuojamas 30 mm/s greičiu. Daugumai parametrų rinkinių didžiausias selektyvumas pastebimas naudojant vidutinės koncentracijos 80°C temperatūros KOH šarmą, o didžiausias 59,9 selektyvumas yra kai modifikacija daryta 1 ps trukmės 5  $\mu$ J impulsais ir bandinys ėsdintas 17 valandų. Prie 100°C temperatūros didžiausios selektyvumo vertės gaunamos naudojant aukštos koncentracijos šarmą. Ėsdinimui naudojant 80 – 90°C temperatūros šarmą 750 fs – 1 ps ruože aukščiausi selektyvumai pastebimi naudojant vidutinę koncentraciją.

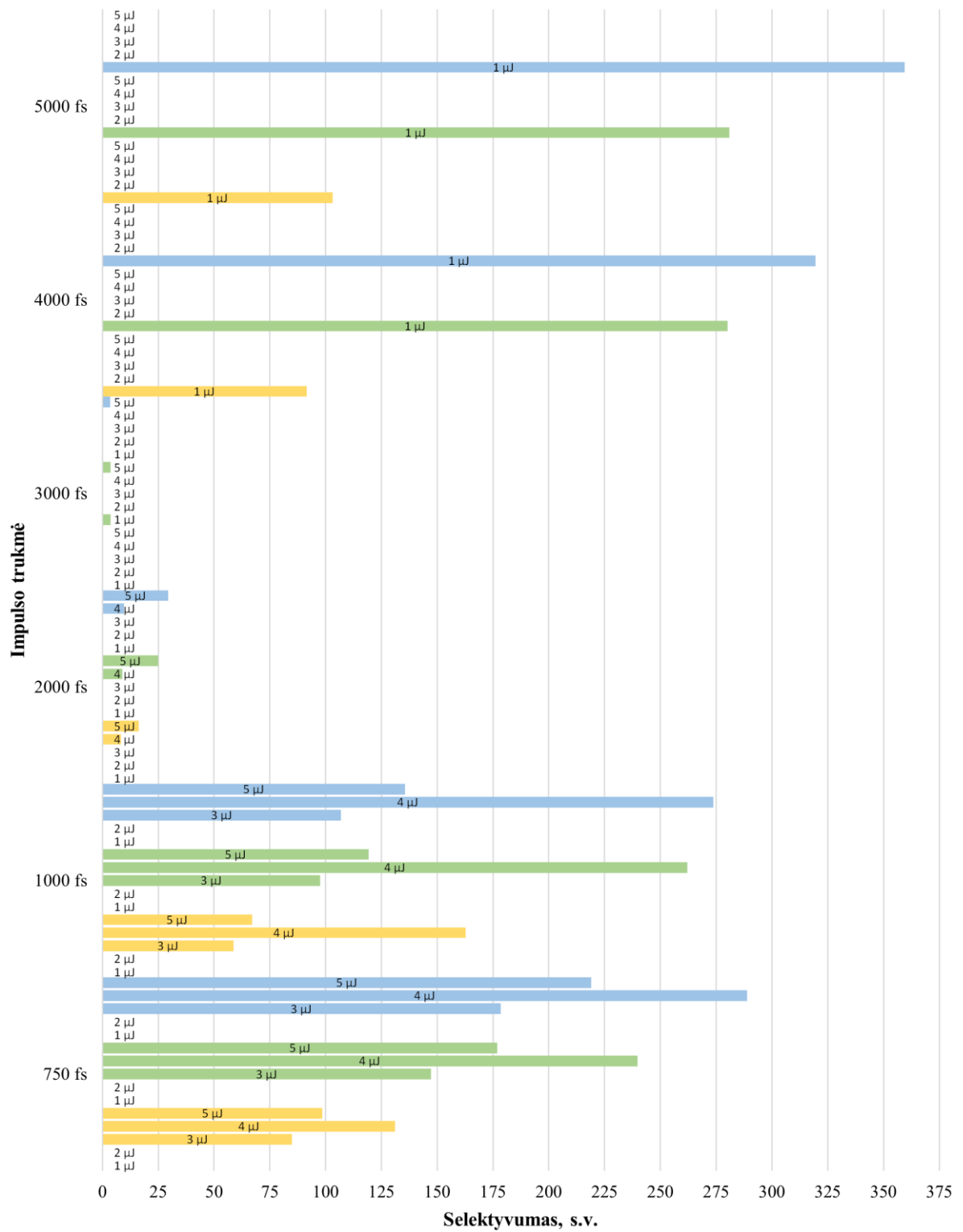


21 pav. Selektyvumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys išdinamas 100°C temperatūroje. Borosilikatinis stiklas.

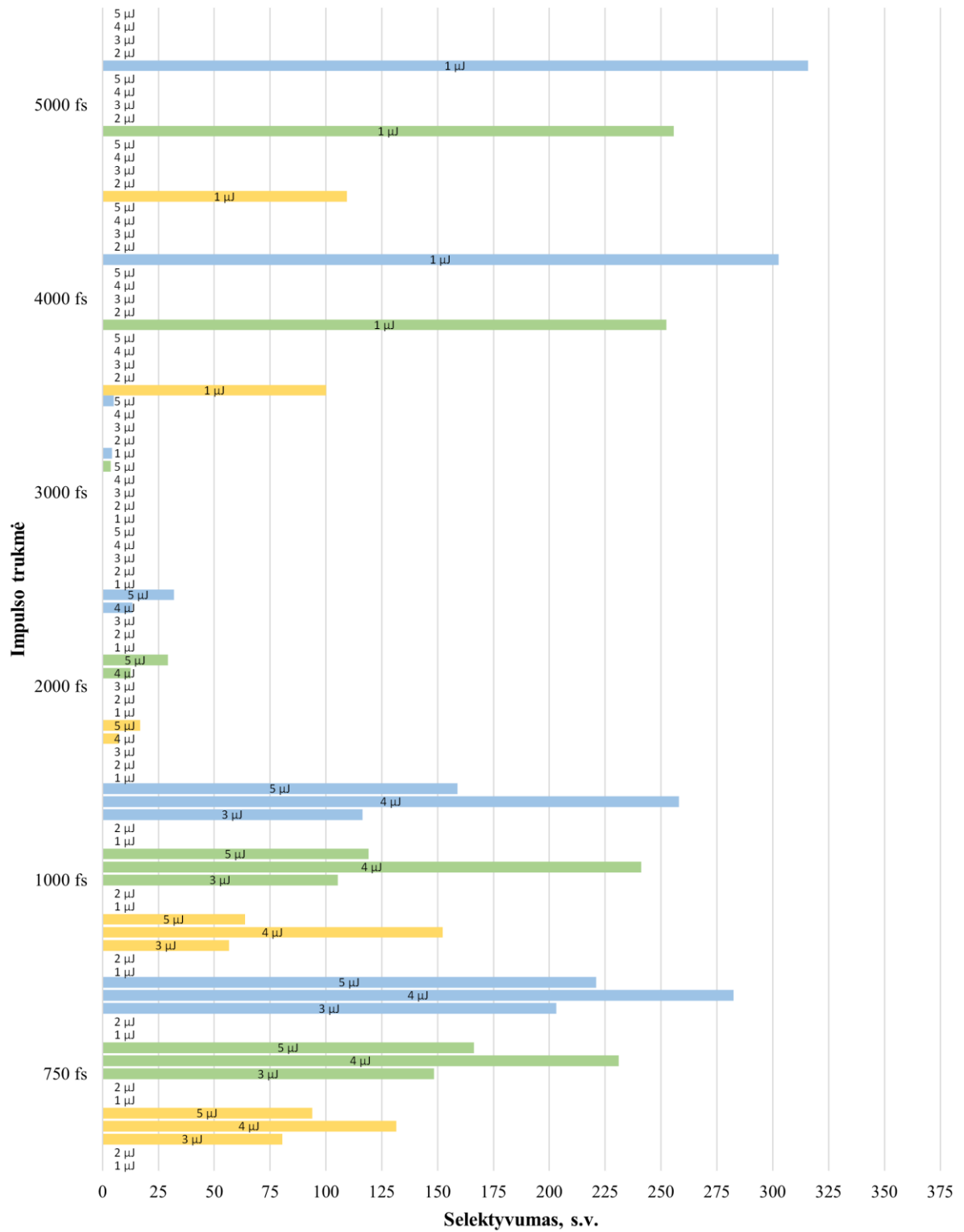




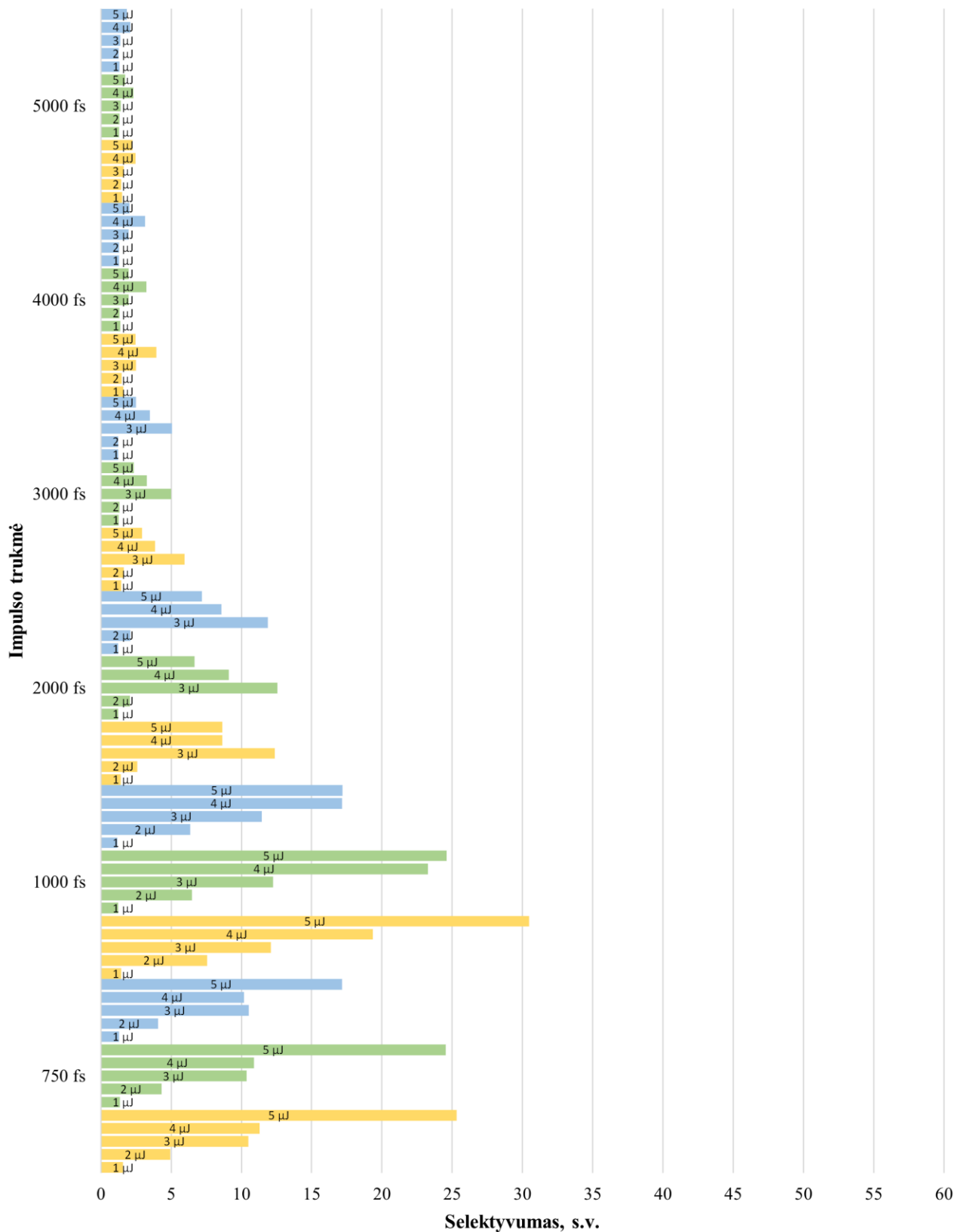
22 pav. Selektyvumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys šdinamas 90°C temperatūroje. Borosilikatinis stiklas.



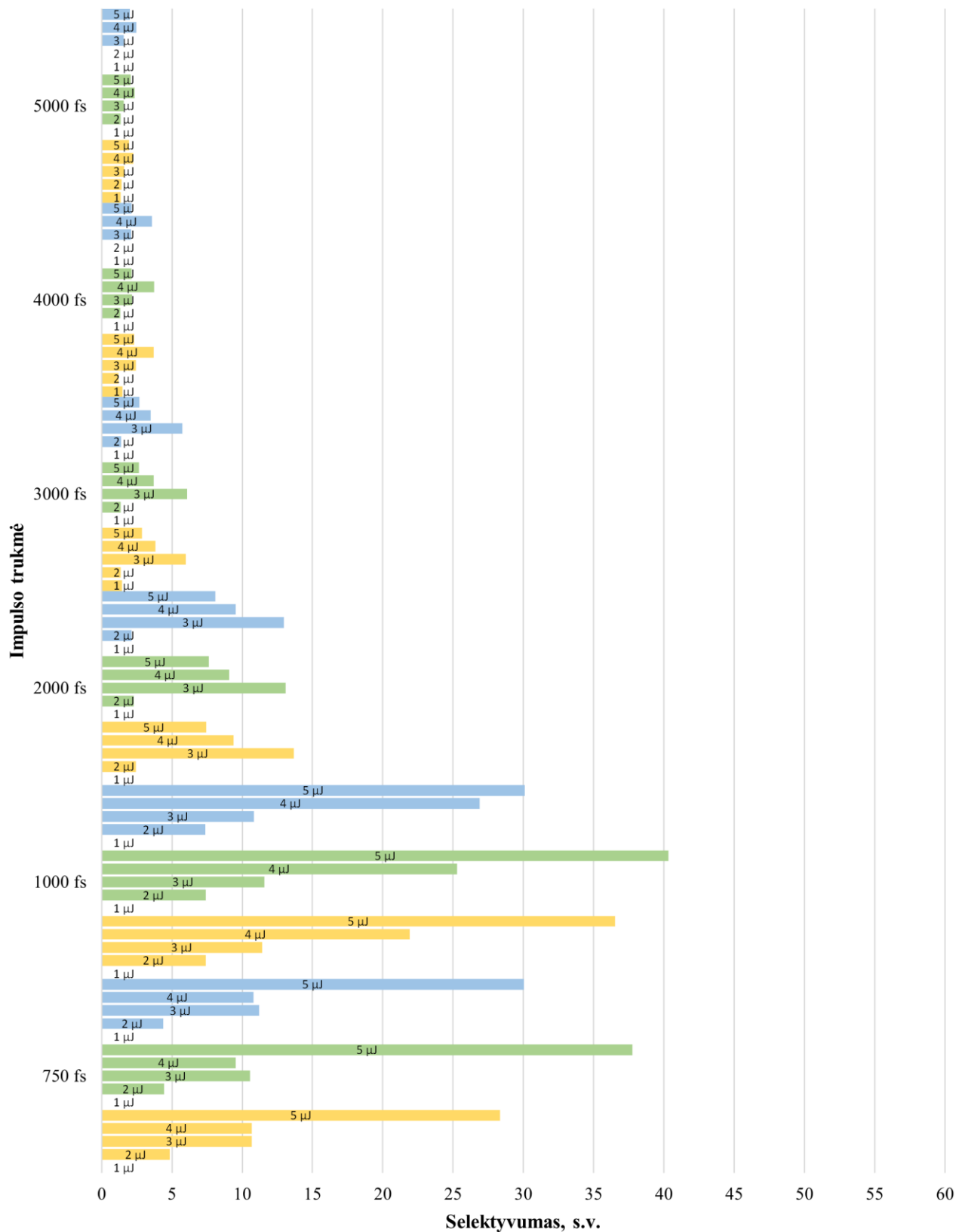
23 pav. Selektivumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys išdinamas 80°C temperatūroje. Borosilikatinis stiklas.



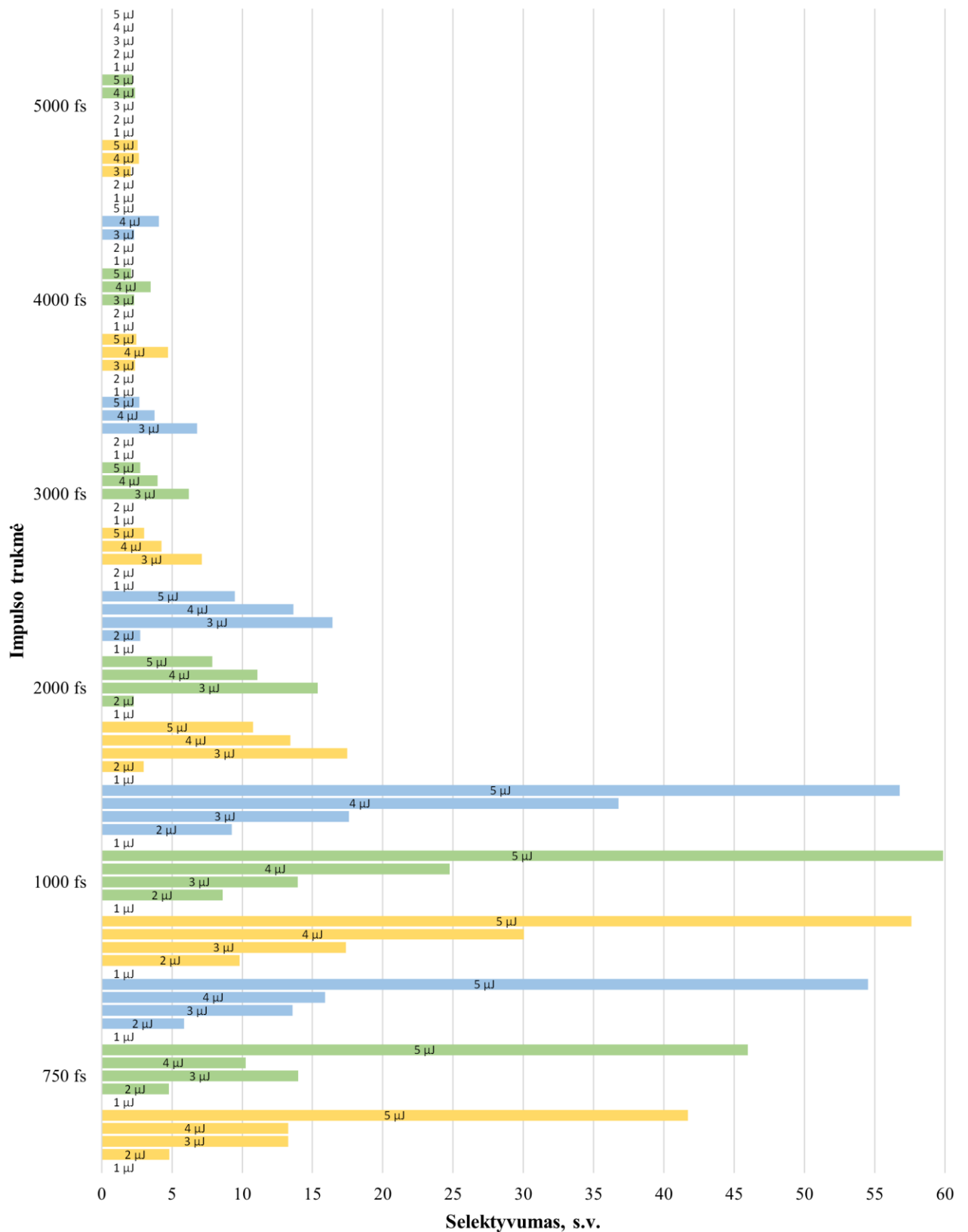
24 pav. Selektyvumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys ėsdinamas 80°C temperatūroje ultragarsinėje vonelėje. Borosilikatinis stiklas.



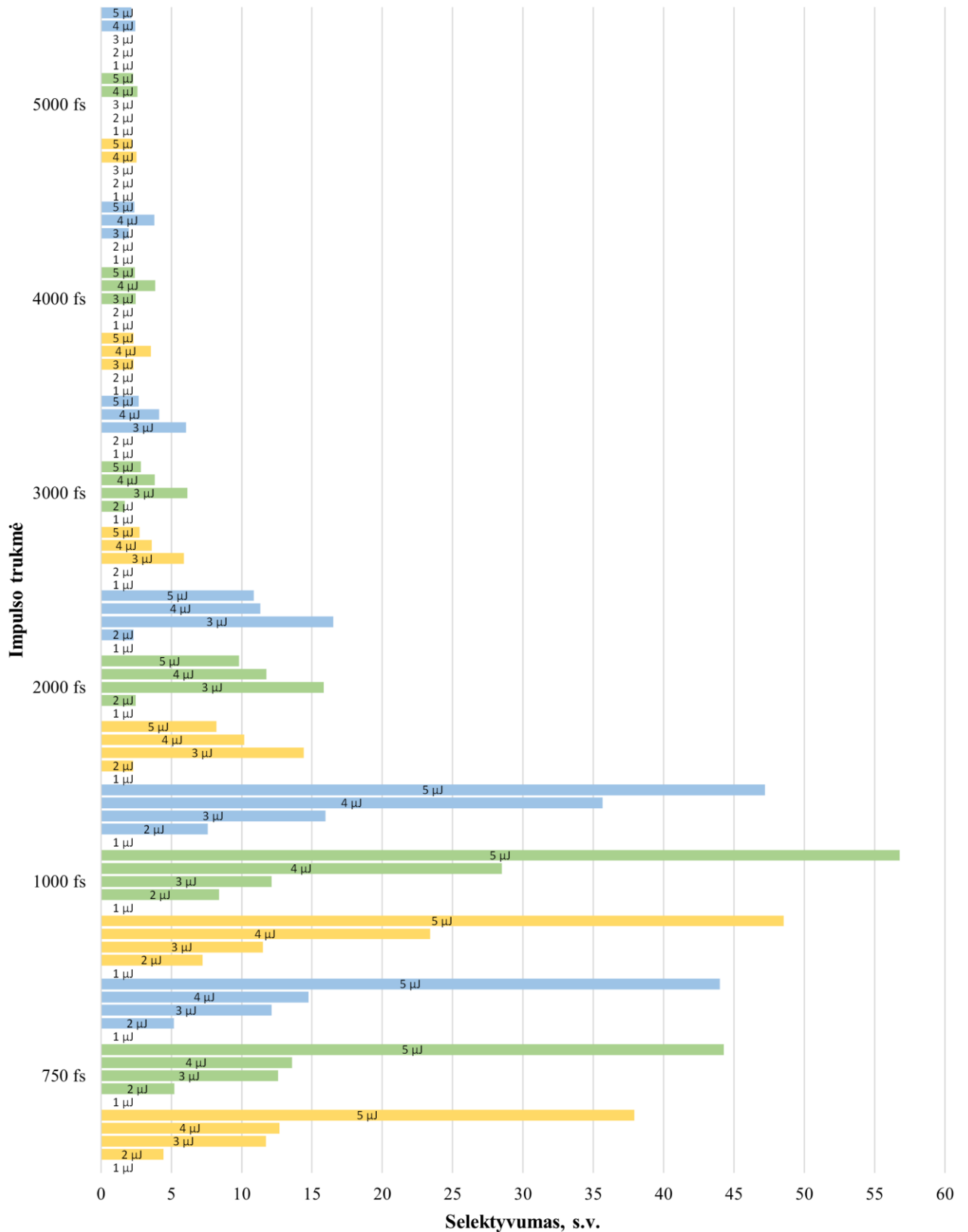
25 pav. Selektivumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys ėsdinamas 100°C temperatūroje. Stiklas su daugiau modifikatorių.



26 pav. Selektivumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys išdinamas 90°C temperatūroje. Stiklas su daugiau modifikatorių.



27 pav. Selektyvumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys išdinamas 80°C temperatūroje. Stiklas su daugiau modifikatorių.

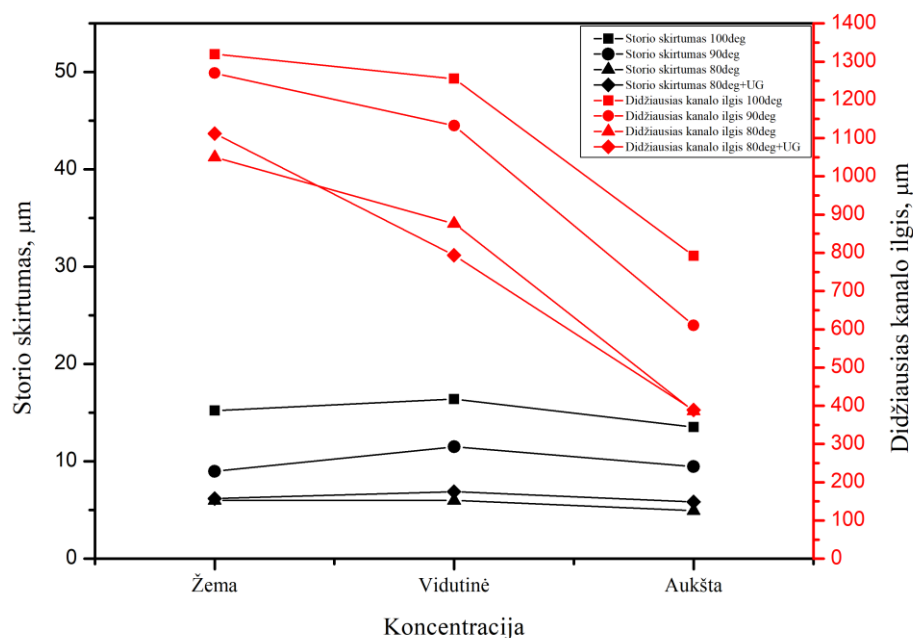


28 pav. Selektivumas prie skirtingų šarmo koncentracijų (mėlyna – žema, žalia – vidutinė, geltona - aukšta), kai bandinys ėsdinamas 80°C temperatūroje ultragarsinėje vonelėje. Stiklas su daugiau modifikatorių.

Naudojant didesnės koncentracijos KOH šarmą tikimasi gauti didesnę šarmo koncentraciją kanale dėl lėtos difuzijos, tačiau rezultatai šią teoriją paneigia ir aukštesnės šarmo koncentracijos naudojimas reiškė mažesnę selektyvumą.

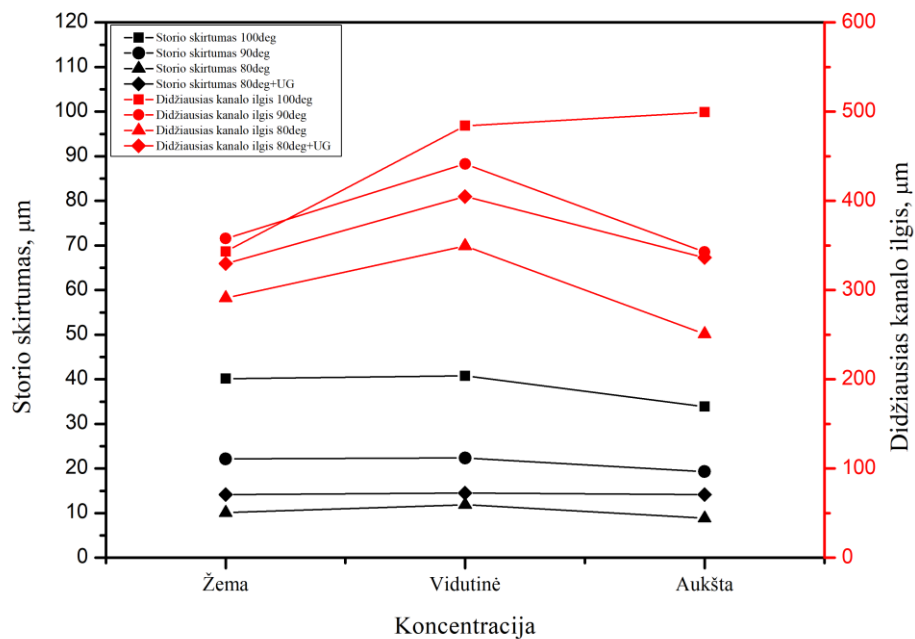
Bandinio storio skirtumas po ėsdinimo kito minimaliai nuo naudojamos šarmo koncentracijos, tačiau išėsdintų kanalų ilgiai kito – borosilikatiniame stiklui (29 pav.) ilgiausi kanalai buvo išėsdinti naudojant žemą koncentraciją ir aukščiausią naudotą 100°C temperatūrą. Ėsdinimas UG vonelėje neturėjo didelės įtakos ėsdinimo spartai borosilikatiniame stiklui. Tai gali reikšti, kad OH<sup>-</sup> jonų koncentracija prie stiklo paviršiaus yra pakankama cheminei reakcijai ir prie žemos KOH šarmo koncentracijos.

Stiklui su daugiau modifikatorių (30 pav.) ilgiausi išėsdintų kanalų ilgiai pamatuoti po ėsdinimo vidutinės koncentracijos KOH šarme. Išimtis pastebima ėsdinant 100°C KOH šarme – čia ilgiausi kanalai pastebėti prie aukštos šarmo koncentracijos. Pastebėtina, kad šiam stiklui prie visų trijų naudotų koncentracijų ėsdinimas ultragarsinėje vonelėje lėmė aukštesnę ėsdinimo spartą nei ėsdinant toje pačioje temperatūroje be papildomos agitacijos. Kadangi aukštesnė naudojama temperatūra ir papildoma agitacija duoda aukštesnę ėsdinimo spartą šio stiklo ėsdinimas yra apribotas difuzijos dėl susidaranciu netirpių aliuminio druskų.



29 pav. Bandinio storio skirtumo po ėsdinimo ir ilgiausio išėsdinto kanalo ilgio priklausomybė nuo šarmo koncentracijos borosilikatinio stiklo atveju. Ėsdinimo trukmė 3 valandos.





30 pav. Bandinio storio skirtumo po ėsdinimo ir ilgiausio išėsdinto kanalo ilgio priklausomybė nuo šarmo koncentracijos stiklo su daugiau modifikatorių atveju. Ėsdinimo trukmė 17 valandų.

## 5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

### Pagrindiniai rezultatai:

1. Didžiausia pasiekta selektyvumo vertė borosilikatiniam stiklui buvo 387 bandinį išdinant žemos koncentracijos 80°C kalio šarme ir pasiekta naudojant 4 ps trukmės 1  $\mu$ J impulsus bandinį transliuojant 70 mm/s greičiu.
2. Didžiausia pasiekta selektyvumo vertė stiklui su daugiau modifikatorių buvo 59,9 bandinį išdinant vidutinės koncentracijos 80°C kalio šarme ir pasiekta naudojant 1 ps trukmės 5  $\mu$ J impulsus ir bandinį transliuojant 30 mm/s greičiu.
3. Didžiausios selektyvumo vertės borosilikatiniam stiklui buvo gautos naudojant žemiausią kalio šarmo koncentraciją, o stiklui su daugiau modifikatorių – naudojant vidutinės koncentracijos kalio šarmą.
4. Stiklo su daugiau modifikatorių didžiausias selektyvumas ~6,2 karto mažesnis lyginant su borosilikatiniu stiklu.

### Išvados:

1. Stiklo su daugiau modifikatorių selektyvumas nebuvo toks žymus kaip borosilikatinio stiklo – didesnis aliuminio kiekis stikle ir kalio šarme netirpių druskų susidarymas mažina bendrą išdinimo spartą.
2. Aukštesnė išdinimui naudojama temperatūra padidina cheminės reakcijos spartą bei difuziją ir išdinimo sparta išauga tiek borosilikatiniam stiklui, tiek stiklui su daugiau modifikatorių, tačiau išdinimas tampa mažiau selektyvus.
3. Papildoma agitacija išdinant 80°C kalio šarme turėjo teigiamą įtaką stiklui su daugiau modifikatorių. Padidėjusi išdinimo sparta gali būti siejama su tuo, kad šioje temperatūroje išdinimas yra apribotas difuzijos ir agitacija pagerina šarmo difuziją į išdinamą kanalą bei neleidžia taip greitai paviršiams pasidengti netirpiomis aliuminio druskomis.

## Bibliografija

- [1] M. Hermans, J. Gottmann, and F. Riedel, “Selective, laser-induced etching of fused silica at high scan-speeds using KOH,” *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, vol. 9, no. 2, pp. 126–131, 2014, doi: 10.2961/jlmn.2014.02.0009.
- [2] D. Bischof, M. Kahl, and M. Michler, “Laser-assisted etching of borosilicate glass in potassium hydroxide,” *Opt Mater Express*, vol. 11, no. 4, p. 1185, 2021, doi: 10.1364/ome.417871.
- [3] R. Memeo, M. Bertaso, R. Osellame, F. Bragheri, and A. Crespi, “Laser-Assisted Etching of EagleXG Glass by Irradiation at Low Pulse-Repetition Rate,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 12, no. 3, 2022, doi: 10.3390/app12030948.
- [4] L. Chen and D. Yu, “Investigation of low-cost through glass vias formation on borosilicate glass by picosecond laser-induced selective etching,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 12, pp. 16481–16493, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06205-w.
- [5] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *J Am Chem Soc*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [6] A. K. Yadav and P. Singh, “A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 83, pp. 67583–67609, Jul. 2015, doi: 10.1039/c5ra13043c.
- [7] P. Colomban, A. Tournie, and L. Bellot-Gurlet, “Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: A tentative differentiation guide,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, no. 8, pp. 841–852, 2006, doi: 10.1002/jrs.1515.
- [8] D. M. Zirl and S. H. Garofalini, “Structure of Sodium Aluminosilicate Glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 10, pp. 2848–2856, 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06685.x.
- [9] M. Ren *et al.*, “Composition – structure – property relationships in alkali aluminosilicate glasses: A combined experimental – computational approach towards designing functional glasses,” *J Non Cryst Solids*, vol. 505, no. August 2018, pp. 144–153, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.053.
- [10] M. Montazerian and E. D. Zanotto, “The glassy state,” *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 2–3, pp. 448–461, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11728-X.

- [11] H. Sreenivasan *et al.*, “Towards designing reactive glasses for alkali activation: Understanding the origins of alkaline reactivity of Na-Mg aluminosilicate glasses,” *PLoS One*, vol. 15, no. 12, December, pp. 1–20, 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0244621.
- [12] R. R. Gattass and E. Mazur, “Femtosecond laser micromachining in transparent materials,” *Nat Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, 2008, doi: 10.1038/nphoton.2008.47.
- [13] S. K. Sundaram and E. Mazur, “Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses,” *Nat Mater*, vol. 1, no. 4, pp. 217–224, 2002, doi: 10.1038/nmat767.
- [14] D. Tan, K. N. Sharafudeen, Y. Yue, and J. Qiu, “Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications,” *Prog Mater Sci*, vol. 76, no. September 2015, pp. 154–228, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.09.002.
- [15] B. Zhang, X. Liu, and J. Qiu, “Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 5, no. 1, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1016/j.jmat.2019.01.002.
- [16] S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira, “Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 27, pp. 11560–11566, 2009, doi: 10.1021/jp900915r.
- [17] S. T. Bashir, L. Yang, J. J. Liggat, and J. L. Thomason, “Kinetics of dissolution of glass fibre in hot alkaline solution,” *J Mater Sci*, vol. 53, no. 3, pp. 1710–1722, Feb. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1627-z.
- [18] J. Gottmann, M. Hermans, N. Repiev, and J. Ortmann, “Selective laser-induced etching of 3D precision quartz glass components for microfluidic applications-up-scaling of complexity and speed,” *Micromachines (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2017, doi: 10.3390/mi8040110.
- [19] S. Kim, J. Kim, Y. H. Joung, S. Ahn, J. Choi, and C. Koo, “Optimization of selective laser-induced etching (SLE) for fabrication of 3D glass microfluidic device with multi-layer micro channels,” *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 7, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s40486-019-0094-5.
- [20] A. Crespi, R. Osellame, and F. Bragheri, “Femtosecond-laser-written optofluidics in aluminoborosilicate glass,” *Optical Materials: X*, vol. 4, p. 100042, 2019, doi: 10.1016/j.omx.2019.100042.

- [21] J. Qi *et al.*, “Femtosecond laser induced selective etching in fused silica: optimization of the inscription conditions with a high-repetition-rate laser source,” *Opt Express*, vol. 26, no. 23, p. 29669, 2018, doi: 10.1364/oe.26.029669.
- [22] C. Hnatovsky *et al.*, “Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 84, no. 1–2, pp. 47–61, 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3590-4.
- [23] S. S. Fedotov *et al.*, “Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass,” *Appl Phys Lett*, vol. 108, no. 7, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4941427.
- [24] Q. Xu *et al.*, “Etch the borosilicate glass to form a straight through-glass-via based on the FLACE technology,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 32, no. 5, 2022, doi: 10.1088/1361-6439/ac628e.
- [25] I. Miyamoto, K. Cvecek, and M. Schmidt, “Crack-free conditions in welding of glass by ultrashort laser pulse,” *Opt Express*, vol. 21, no. 12, p. 14291, Jun. 2013, doi: 10.1364/oe.21.014291.
- [26] H. Yao *et al.*, “Photosensitivity of barium germano-gallate glasses under femtosecond laser direct writing for Mid-IR applications,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 24, pp. 34235–34241, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.333.

## SKIRTINGŲ STIKLŲ CHEMINIO ĖSDINIMO SELEKTYVUMO PRIKLAUSOMYBĖ NUO LAZERINIŲ PARAMETRŲ BEI CHEMINIO ĖSDINIMO SĄLYGŲ

### Santrauka

Mikroapdirbimas plačiai naudojamas medicinos, mechanikos, optikos, elektronis ir kitose pramonės srityse. Femtosekundinės lazerinės spinduliuotės naudojimas mikroapdirbimo procese įgalina ir dielektrinių medžiagų, tokių kaip stiklas, apdirbimą dėl netiesinių procesų (daugiafotonės sugerties, tunelinės jonizacijos ir kt.). Šis apdirbimas pasižymi maža karščio paveikta zona ir aukštu tikslumu, nes medžiaga yra paveikta tikslaus lazerio pluošto fokuse. Lazerine spinduliuote paveiktos stiklo sritys pasižymi išaugusia ėsdinimo sparta lyginant su visa medžiaga. Modifikuotos ir nemonifikuotos sričių ėsdinimo spartų santykis vadinamas selektyvumu.

Lydyto kvarco stiklas populiarus dėl aukšto pasiekiamo cheminio ėsdinimo selektyvumo, kuris leidžia šiame stikle efektyviai kurti įvairių geometrijų darinius – pavyzdžiui mikrofluidikos prietaisus. Stiklai su daugiau gardelės modifikatorių (pavyzdžiui  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ir kt.) yra pigesni ir borosilikatinio stiklo atveju gali būti suderinami su silicio terminio plėtimosi koeficientu ir tinkami MEMS taikymams, tačiau nepasižymi tokiu aukštu cheminio ėsdinimo selektyvumu kaip lydyto kvarco stiklas, todėl sudėtingesnių darinių formavimas šiuose stikluose išlieka iššūkiu.

Šio darbo tikslas ištirti skirtingų stiklų cheminio ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo lazerinės spinduliuotės parametrų bei cheminio ėsdinimo sąlygų. Pagrindinės darbo išvados:

1. Stiklo su daugiau modifikatorių selektyvumas nebuvo toks žymus kaip borosilikatinio stiklo – didesnis aliuminio kiekis stikle ir kalio šarme netirpių druskų susidarymas mažina bendrą ėsdinimo spartą.
2. Aukštesnė ėsdinimui naudojama temperatūra padidina cheminės reakcijos spartą bei difuziją ir ėsdinimo sparta išauga tiek borosilikatiniam stiklui, tiek stiklui su daugiau modifikatorių, tačiau ėsdinimas tampa mažiau selektyvus.
3. Papildoma agitacija ėsdinant  $80^\circ C$  kalio šarme turėjo teigiamą įtaką stiklui su daugiau modifikatorių. Padidėjusi ėsdinimo sparta gali būti siejama su tuo, kad šioje temperatūroje ėsdinimas yra apribotas difuzijos ir agitacija pagerina šarmo difuziją į ėsdinamą kanalą bei neleidžia taip greitai paviršiams pasidengti netirpiomis aliuminio druskomis.

## **INFLUENCE OF LASER FABRICATION PARAMETERS AND WET ETCHING CONDITION ON ETCHING SELECTIVITY OF VARIOUS GLASSES**

### Summary

Micromachining is widely used in the fields of medicine, mechanics, optics, electronics, and other industries. The use of femtosecond laser irradiation in micromachining enables the processing of dielectric materials such as glass through nonlinear processes (multiphoton absorption, tunnel ionization, etc.). This process is characterized by a small heat-affected zone and high precision, as the material is affected at the focal point of the laser beam. The glass regions affected by laser radiation exhibit increased etching rates compared to the rest of the material. The ratio of etching rates between modified and unmodified regions is referred to as selectivity.

Fused silica glass is popular due to its high achievable chemical etching selectivity, allowing for the efficient fabrication of various geometries for applications such as microfluidic devices. Glasses with additional modifiers (e.g.,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , etc.) are cheaper and, in the case of borosilicate glass, compatible with the thermal expansion coefficient of silicon, making it suitable for MEMS applications. However, they do not exhibit the same high chemical etching selectivity as fused silica glass, posing a challenge for the fabrication of more complex structures in these glasses.

The aim of this study is to investigate the influence of laser fabrication parameters and wet etching condition on etching selectivity of various glasses. The main conclusions of the study are as follows:

1. Glass with more modifiers did not exhibit as significant chemical etching selectivity as borosilicate glass. Increased aluminum content in the glass and the formation of insoluble salts in potassium hydroxide solution reduce the overall etching rate.
2. Higher etching temperatures increase the chemical reaction rate and diffusion, leading to increased etching rates for both borosilicate glass and glass with more modifiers. However, etching becomes less selective.
3. Additional agitation during etching in 80°C potassium hydroxide solution had a positive effect on glass with more modifiers. The increased etching rate can be attributed to the fact that etching at this temperature is diffusion-limited, and agitation improves the diffusion of the solution into the etched channel, preventing the rapid formation of insoluble aluminum salts on the surface.