

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Kvantinės elektronikos katedra

Tomas Puodžiūnas

**ĮVAIRIŲ STIKLŲ MIKROAPDIRBIMAS LAZERIU
ASISTUOTU CHEMINIU ĖSDINIMU**

Magistro studijų baigiamasis darbas
Lazerinės technologijos studijų programa

Studentas	Tomas Puodžiūnas
Darbo vadovas	dr. Domas Paipulas
Recenzentas	dr. Paulius Gečys
Katedros vedėjas	Prof. Habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Vilnius 2017

Turinys

Įvadas.....	3
1. Lazerinės spinduliuotės ir medžiagos sąveika	4
1.1 Lazerinės abliacijos mechanizmas	5
1.1.1 Elektronų dinamika spinduliuotei veikiant medžiagą	7
1.1.2 Skaitmeninis lazerinės abliacijos modelis.....	8
1.2 Hidrofluoridinė rūgštis.....	11
1.2.1 Vandenilio fluoridas ir vanduo.....	11
1.2.2 Ėsdinimo procesas.....	13
1.3 Eksperimente naudojamos medžiagos	16
1.3.1 Natrio karbonato stiklas	16
1.3.2 Lydytas kvarcas.....	17
1.3.3 Safyras	18
1.3.4 Boro silikatinis stiklas	19
1.3.5 Lazeriu asistuojamas cheminis ėsdinimas.....	20
2. Eksperimentas	21
2.1 Eksperimentinė įranga	21
2.2 Rezultatai ir jų aptarimas	22
2.2.1 Ėsdinimo selektyvumas skirtinguose stikluose.....	23
2.2.2 Paviršinių darinių ėsdinimo dinamika.....	31
2.2.3 Figūrų gamyba dielektriko paviršiuje	36
2.2.4 Šulinėlių fabrikavimas medžiagos tūryje	43
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	50
Bibliografija.....	51
Santrauka	54

Įvadas

Pastaraisiais metais mikro ir nano eilės mikroapdirbimas naudojant femtosekundinę lazerinę spinduliuotę įgauna vis didesnę susidomėjimą. Ši mikroapdirbimo technologija įrodo savo universalų pajėgumą kaip multifunkcinis įrankis. Kitaip nei terminis lydymas ar garinimas naudojant nuolatinės veikos ar ilgų impulsų nanosekundinius impulsus, femtosekundinis abliacijos mechanizmas suteikia galimybę paveikti norimą dielektriko tūrio zoną beveik be jokio šilumos išplitimo [1]. Tai leidžia pagaminti tiksliai apibrėžtus, aukštos kokybės mikrometrinius darinius medžiagos paviršiuje ir tūryje.

Tiesioginis dielektrikų apdirbimas naudojant ultratrumpuosius femtosekundinius impulsus yra iš tiesų daug žadanti technologija. Šios technikos stiprybė ypač pasireiškia gaminant 3D fotoninius prietaisus. Dviejų pakopų sukombinuota technika – lazerinis modifikavimas ir cheminis ėsdinimas suteikia galimybę gaminti trijų dimensijų mikrokanalus ar paviršinius darinius, skirtas integruotiems optiniams ar mikrofluidiniams prietaisams [2,3]. Trijų dimensijų tūrinis apdirbimas yra galimas dėl dielektriko netiesinės daugiafotonės sugerties efekto. Reikalingi intensyvumai (daugiau nei 10^{14}W/cm^2) pasiekiami ultra trumpuosius impulsus aštriai fokusuojant medžiagos tūryje, tai veda prie netiesinės šviesos ir medžiagos sąveikos, ko pasekoje gaunama tūrinė modifikacija [4]. Paveikti paviršiai ar gauti tūriniai dariniai yra kontroliuojami selektyviai ėsdinant pasitelkus hidrofluoridinę rūgštį [5,6].

Šiame darbe pristatome optinių stiklų mikroapdirbimo lazeriu asistuoju cheminiu ėsdinimu rezultatus. Aptariame lazerine spinduliuote modifikuotų įvairių stiklų atsaką į ėsdinimą, šio proceso dinamiką. Pademonstruojame medžiagos paviršiuje ir tūryje suformuotų darinių kokybę, ėsdinimo selektyvumo priklausomybę nuo skirtingų lazerio parametrų, įvairių mikroelementų gamybos galimybes.

Darbo tikslas: ištirti įvairių stiklų tinkamumą mikroapdirbimui lazeriu asistuoju cheminiu ėsdinimu. Šiam tikslui pasiekti buvo atliekami selektyvumo cheminiam ėsdinimui matavimai; darinių gautų stikle paviršiaus kokybės tyrimai; tam tikrų paviršinių darinių gamybos eksperimentai.

1. Lazerinės spinduliuotės ir medžiagos sąveika

Lazerinės spinduliuotės ir stiklo sąveikos mechanizmas labiausiai priklauso nuo lazerio spinduliuotės parametrų ir stiklo cheminės kompozicijos. Apdirbimo parametrai, kaip galia, pjovimo greitis, pluošto diametras, stiklo storis, absorbcijos koeficientas, bangos ilgis ir pan. Didelis kintančių parametrų skaičius apsunkina proceso optimizavimą.

Skaidrių stiklų apdirbimas lazeriu taip pat susiduria su iššūkiais dėl to, jog stiklas yra pralaidus regimojoje srityje – tai riboja lazerių pasirinkimų skaičių. Dažniausiai renkamosi UV ir/arba IR bangų ilgių lazerines sistemas. UV spektrinėje srityje dominuoja fotonų sugerties procesai. IR srityje sugertis vyksta dėl atominių ir molekulinų vibracijų stiklo gardelėje [7].

Vienas iš bazinių parametrų yra lazerinės spinduliuotės impulso trukmė. Impulsiniai lazeriai suteikia galimybę tiksliai valdyti kiek ir kaip greitai šviesos energija bus perduota į medžiagą. Trumpieji impulsai, leidžia pasiekti didelius intensyvumus. Didelis intensyvumas sukelia lokalizuotą optinę sugertį, kurios metu medžiagoje nespėja įvykti ryškių šiluminių procesų. Stiklo atveju šie pertekliniai šiluminiai procesai pasireiškia terminiu šoku, ko pasekoje formuojasi mikroįtrūkiai. Taigi istoriškai žvelgiant stiklo pjovimui/apdorojimui lazerinės naudojamos spinduliuotės impulsų trukmės mažėjo nuo mikrosekundžių iki femtosekundžių.

Ultratrumpų (fs) impulsų lazeriai yra pranašesni lyginant su nanosekundinių (ns) impulsų lazeriais. Femtosekundinių impulsų trukmė yra trumpesnė už atomų vibracijų periodo medžiagoje trukmę. Iš to seka, jog spinduliuotės ir stiklo sąveikos metu, energijos perdavimas tarp aplinkinių medžiagos sluoksnių, fononų vibracijomis, neegzistuoja. Taigi perduota energija sutelkiama daug mažesniame tūryje, nes aplinka neturi laiko išilti. Femtosekundinių lazerinių impulsų privalumas prieš nanosekundinius yra tai, jog fs impulsų sugerčiai nėra reikalingos medžiagos priemaišos ar kristalinės gardelės netobulumai. Tai nulemia dėl aukšto spinduliuotės intensyvumo vykstanti netiesinė sugertis. Šis procesas vyksta pačioje skaidrioje medžiagoje – ši savybė atveria naujas galimybes apdirbant stiklines medžiagas [8].

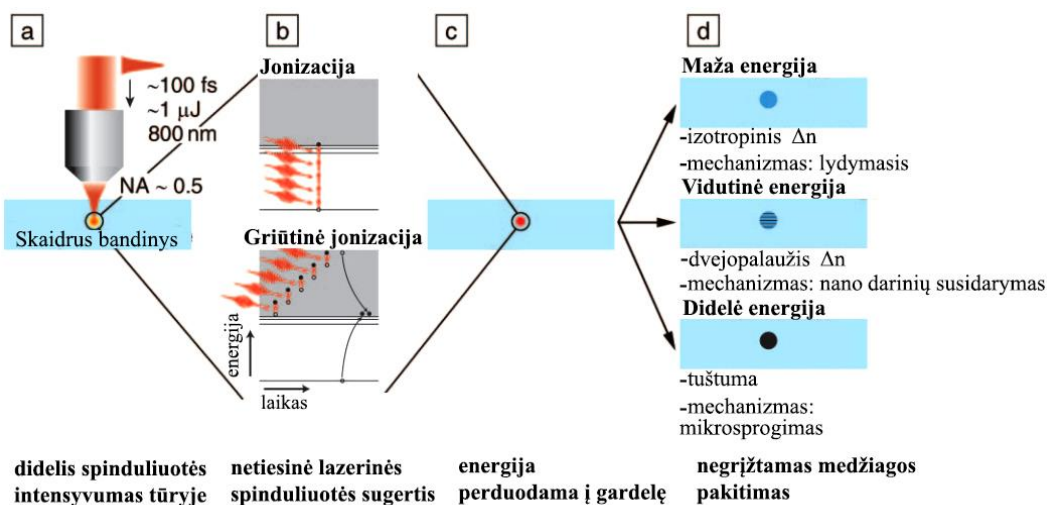
1.1 Lazerinės abliacijos mechanizmas

Fotonų energija elektronams yra padalinama/perduodama iš esmės daugiausiai netiesinės sugerties metu (fotojonizacija ir griūtinė jonizacija), kuri trunka nuo kelių femtosekundžių iki kelių pikosekundžių. Energijos perdavimas iš įkaitintų elektronų į gardelę ir medžiagos pašalinimas vyksta nuo kelių pikosekundžių iki kelių nanosekundžių.

Dielektrikai, kaip vanduo ir stiklas, turintys didelę draustinę juostą, yra iš principo skaidrūs regimajai ir artimajai IR spinduliuotei. Tiesinės sugerties metu fotono energija yra nepakankama sužadinti elektronus iš valentinės juostos į laidumo juostą. Nepaisant to, ekstremalius intensyvumus pasiekiantys ultratrumpieji impulsai gali sužadinti elektronus pasitelkiant daugiafotonę jonizaciją (MPI) ar tunelinę jonizaciją, ko pasėkoje vyksta griūtinė jonizacija. Laisvųjų elektronų atsiradimas yra būtina sąlyga norint pradėti lazerinę absorbciją ir dielektrikų abliaciją. Laisvųjų elektronų tankis auga dėl MPI ir griūtinės jonizacijos, kol yra pasiekama kritinė elektronų koncentracija - ρ_{krit} . Tada dielektrikai pradeda elgtis panašiai kaip metalai. Kritisinis tankis aprašomas taip:

$$\rho_{krit} = \omega^2 \frac{m_e \epsilon_0}{e^2}, \quad (1.1)$$

Dažniausiai kritinis elektronų tankis, virš kurio plazma tampa stipriai atspindinti ir sugerianti, yra laikomas abliacijos kriterijumi. Čia atitinkamai ω , m , e ir ϵ_0 yra lazerio dažnis, efektyvi masė ir laisvojo elektrono masė, krūvis ir dielektrinė konstanta [9].



1 pav. Femtosekundiniu lazeriu vykdoma lazerinė abliacija stikle: (a)-(c) karštų elektronų-jonų plazma susiformuoja griūtinės jonizacijos metu, (d) priklausomai nuo energijos medžiaga relaxuoja skirtingai [10]

Apšvietus medžiagą ultratrumpaisiais impulsais ($<10\text{ps}$) dėl elektronų gautos energijos relaksacijos vyksta medžiagos pažeidimas ir abliacija. Tai vyksta tūryje, nustatytame laisvųjų elektronų tankio pasiskirstymo, kuris priklauso nuo regiono/tūrio, kuriame buvo sugertas fotonas netiesinės sugerties metu. Abliacijos metu vyksta keli procesai: šalta abliacija (Kulono sproginimas, elektrostatinė abliacija) ir terminiai procesai (garavimas, lydymasis). Šie procesai yra sudėtingi ir dar nėra pilnai aprašyti. Todėl ir yra remiamasi kritine elektronų koncentracija, kaip abliacijos kriterijumi, nurodančiu abliacijos formą, gylį neįtraukiant į vertinimą kitų procesų [4].

Femtosekundiniais impulsais gauti tūriniai dielektrikų modifikacijos struktūriniai pokyčiai gali būti skirstomi į tris pagrindinius: izotropinis lūžio rodiklio pokytis, dvejetainis lūžio rodiklio pokytis, tuštuma (1 pav). Šių darinių susidarymas priklauso nuo lazerio parametrų (impulso trukmė, bangos ilgis, energija ir pasikartojimo dažnis), modifikuojamos medžiagos, naudojamos optikos (skirtingo NA objektyvai, pluošto diametras, bangos fronto iškraipymai). Iš principo tai galima supaprastinti iki dviejų pagrindinių kintamųjų - spinduliuotės šaltinio ir apdirbamos medžiagos [10].

Pirmasis modifikacijos tipas gaunamas impulso energijoms esant arti pramušimo slenksčio. Spinduliuotės lokaliai paveikta medžiaga sparčiai išsilydo ir sukietėja, dėl ko gaunamas skirtingas lūžio rodiklis ir medžiagos tankis, nei pradinėje medžiagoje. Lydyto kvarco atveju lūžio rodiklis ir tankis padidėja esant šio tipo modifikacijai. Kiti stiklai dažniau demonstruoja labiau tipinius mažesnio lūžio rodiklio ir retesnio tankio pokyčius.

Antrasis tipas pasireiškia esant sąlyginai vidutinėms energijoms. Šios modifikacijos metu apšviestame medžiagos tūryje atsiranda periodiniai nanoeilės modifikacijos ruožai. Šios juostos išsidėsto statmenai pluošto poliarizacijai, ir yra sudarytos iš 20 nm pločio „sluoksnių“, kurių medžiagos tankiai yra didesni (beveik nepakitę zonos) ir mažesni (zonos, kuriose modifikacijos metu iš gardelės buvo išstumta deguonis) nei nemonifikuotos medžiagos. Dažniausiai šie nano dariniai yra vadinami nanogardelėmis, kurios lemia šviesos dvejetainiškumą. Taip pat, kaip vieną iš pagrindinių šio darbo priežasčių, galima paminėti jog lydytam kvarce zonos, kuriose yra susidare nanogardelės, HF rūgštyje yra išsodinamos beveik 300 kartų greičiau nei nemonifikuotos zonos. Šių gardelių susidarymas nėra iki galo išaiškintas ir patvirtintas, tačiau iš principo tai yra femtosekundinių impulsų interferencijos su laisvųjų elektronų plazmos elektriniu lauku (atsiradusiu dėl lazerinės spinduliuotės) pasekmė. Ši interferencija lemia periodinį elektronų plazmos tankio pokytį medžiagoje, ko pasekoje vyksta skirtingi medžiagos struktūriniai pokyčiai.

Trečiasis modifikacijos tipas – sietinas su aukštos energijos impulsais, kurie lemia sprogtamąjį medžiagos plėtimąsi. Šie intensyvūs mikrosporgimai išgarina medžiagą į aplinkinius regionus pluošto

fokuso srityje, tuo pačiu medžiagos tūryje palikdami tuštumą, kurios sienelės dėl patirto slėgio yra sutankėjusios.

1.1.1 Elektronų dinamika spinduliuotei veikiant medžiagą

Lazerinei spinduliuotei krentant ant medžiagos elektronai valentinėje juostoje yra sužadunami į laidumo juostą dėl daugiafotonės sugerties. Po to elektronas yra įkaitinimas iki aukštesnių energetinių lygmenų ir vyksta griūtinė jonizacija dėl atvirkštinio stabdomosios spinduliuotės sugerties proceso. Tuo pačiu metu elektronų tankio mažėjimas ar kitimas aprašomas rekombinacijos ir difuzijos procesais. Laikinė elektronų tankio evoliucija yra aprašoma [9]:

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} = \sigma I^k + \alpha_c I \rho - \eta_{rek} \rho^2 - \eta_{diff} \rho, \quad (1.2)$$

kur dešinėje lygybės pusėje atitinkamai pažymėta daugiafotonės jonizacijos (σI^k), griūtinės jonizacijos ($\alpha_c I \rho$), rekombinacijos ($\eta_{rek} \rho^2$) ir difuzijos ($\eta_{diff} \rho$) spartos. Ir atitinkamai σ – daugiafotonės jonizacijos, α_c – griūtinės jonizacijos, η_{rek} – rekombinacijos ir η_{diff} – difuzijos koeficientai. Toliau daugiafotonė jonizacija apibrėžiama kaip:

$$\sigma = \frac{2\omega}{9\pi} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/2} \left(\frac{e^2}{16\omega^2 c \epsilon_0 n_0 m \Delta}\right)^k \exp\{2k\} \cdot \Phi \left[\left(2k - 2\frac{\Delta}{\hbar\omega}\right)^{1/2} \right], \quad (1.3)$$

Kur Φ yra Dawson tikimybės integralas, m – redukuota elektrono ir skylės masė, I – spinduliuotės intensyvumas, n_0 – taikinio medžiagos lūžio rodiklis, c – šviesos greitis, o k - MPI fotonų skaičius:

$$k = \left\langle \frac{\Delta}{\hbar} + 1 \right\rangle, \quad (1.4)$$

čia Δ draustinės juostos plotis.

Nuo to momento, kai elektronai yra išlaisvinami fotojonizacijos, jie gauna energiją tik iš elektrinio lauko vykstant susidūrimams tarp atomų ir molekulių (atvirkštinė stabdomoji sugertis). Laikoma, jog elektronas, kurio kinetinė energija pasiekia kritinę ribą $E_{krit} = \Delta$, sukuria naują laisvąjį elektroną. Laisvųjų elektronų žadinimo laikas nuo valentinės juostos dugno iki kritinės energijos ribos, nusakomas griūtinės jonizacijos koeficientu:

$$\alpha_c = \frac{1}{\omega^2 \tau^2 + 1} \frac{e^2 \tau}{c n_0 \epsilon_0 m_e E_{krit}}, \quad (1.5)$$

kur τ laisvųjų elektronų relaksacijos laikas. Rekombinacijos laikas:

$$\eta_{rek} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3} / \text{s} . \quad (1.6)$$

Difuzijos gylis priklauso nuo elektronų tankio pasiskirstymo. Taigi:

$$\eta_{dif} = \frac{\tau E_{av}}{3m} k \left(\left(\frac{2.4}{w_0} \right)^2 + \left(\frac{1}{z_r} \right)^2 \right), \quad (1.7)$$

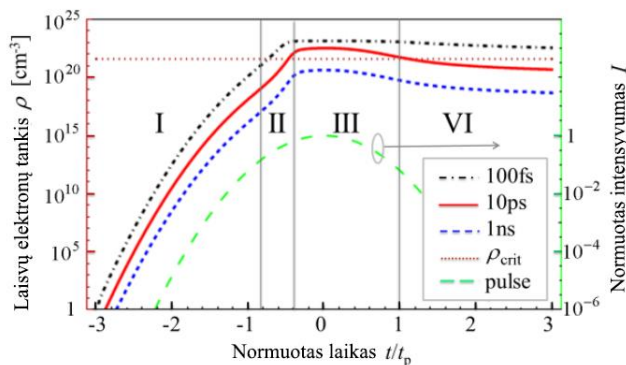
kur $E_{av} = 5/4\Delta$ yra vidutinė elektrono energija ir z_r yra Reilėjaus ilgis.

Taigi, jei laikysime, jog bet kuriame apdirbamos medžiagos taške, lazerinės spinduliuotės impulsas yra Gausso formos, maksimalus laisvųjų elektronų tankis, per impulso trukmę, yra spinduliuotės intensyvumo funkcija aprašoma spartos formule (1.2). Kurią iš principo galima apibendrintai pateikti, kaip $\rho_{max} = F(I)$.

1.1.2 Skaitmeninis lazerinės abliacijos modelis

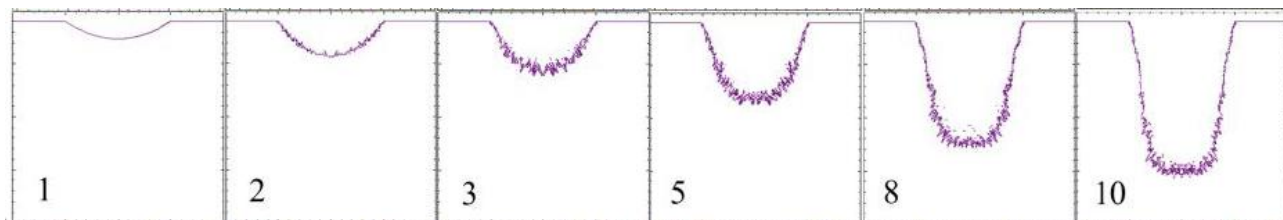
Laikoma, jog medžiagos tūrinis modifikavimas ir paviršinis pašalinimas (abliacija) vyksta, kuomet regionuose, kur laisvųjų elektronų tankis viršija kritinį lygį, po sąveikos medžiaga yra pašalinama ar modifikuojama. Be to, medžiaga likusiame aplinkiniame tūryje bus tik modifikuojama: negrįžtamai pakeičiamas lūžio rodiklis srityse, kuriose laisvųjų elektronų tankis 2,5% viršina kritinį elektronų tankį. Apibendrintai galima teigti, jog lazerinė abliacija vyksta kur $\rho \geq \rho_{krit}$, o tik modifikacija vyksta regionuose kur laisvųjų elektronų tankis yra $0,025\rho_{krit} \leq \rho \leq \rho_{krit}$ [9].

Laikinės elektronų tankio evoliucijos parodytos 2 paveiksle. Pati laisvųjų elektronų kitimo dinamika turi panašią struktūrą visoms impulso trukmėms. Pavaizduoti keturi režimai vieno impulso metu. Plačiatarpame dielektrike pradinio laiko momentu laisvųjų elektronų skaičius - artimas nuliui. 1 režime dominuoja MPI ir jonizacijos greitis yra mažas.



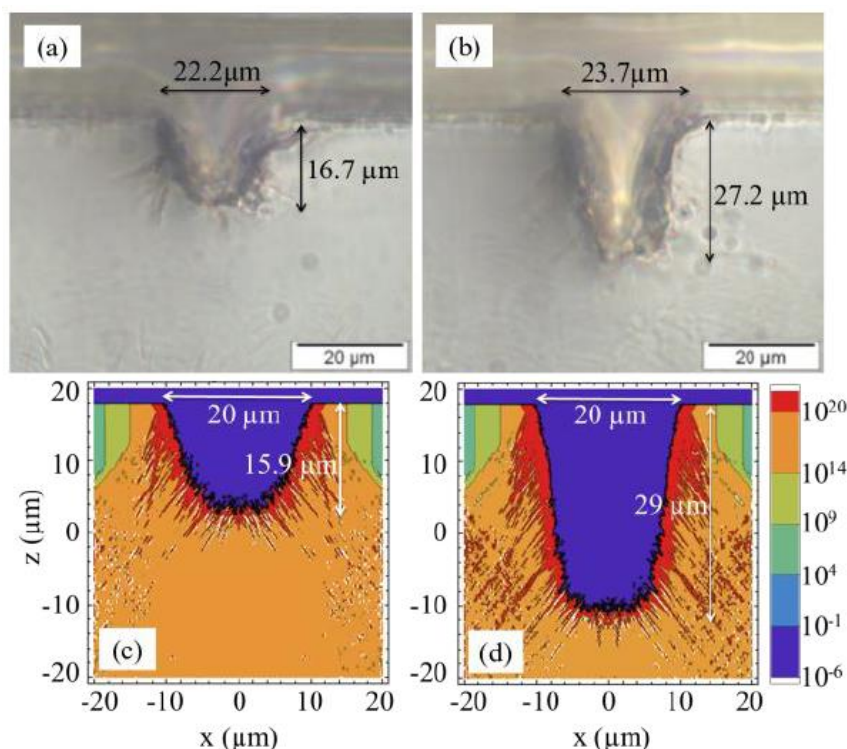
2 pav. Laikinės laisvųjų elektronų tankio priklausomybės nuo impulso trukmės esant tam pačiam įtėkiui [9]

Kuomet elektronų kiekis pasidaro pakankamas, prasideda griūtinė jonizacija, kol III režime pasiekama pusiausvyra – laisvųjų elektronų tankis ir nuostoliai (relaksacija) susivienodina. IV režime dominuoja rekombinacija ir difuzija.



3 pav. Kompiuterinė simuliacija rodanti abliacijos kraterio formą po skirtingų impulsų skaičiaus [9]

Šiuo teoriniu modeliu paremtas bandymas parodytas 3 ir 4 pav. Matoma išabliuoto kraterio morfologijų po 1 - 10 impulsų palyginimą su kompiuterine simuliacija. Iš paveikslo matyti, jog 3 pav. kraterio sienos turi mikroįtrūkių, tai yra vienas iš kritinių taškų kalbant apie kokybišką stiklo pjovimą lazerine spinduliuote. Po pirminio impulso energijos pasiskirstymo į plokščią paviršių, kraterio forma labai panaši į parabolinę figūrą. Antram impulsui (3 pav. (2)) krentant į neplokščią paviršių, elektrinis laukas difraguoja ir atsispindi nuo kraterio sienelių. Augant impulsų skaičiui dėl interferencinių procesų kraterio sienelėse susidaro ertmės ir mikroniniai įtrūkiai. Tęsiant abliaciją sienelės darosi vis statesnės – tai svarbu norint pjauti storą sticlą.



4 pav. Modeliavimo palyginimas su realiu eksperimentu [9]

Lyginant moduliacijos ir eksperimentinius rezultatus galima išskirti du paviršinės modifikacijos tipus. Plonas sluoksnis aplink kraterį ir išsišakojimus gilesniame tūryje. Pirmasis susidaro dėl netiesinės sugerties susijusios su laisvaisiais elektronais. Šis sluoksnis matosi ir eksperimentinėse nuotraukose, kaip išsilydžiusi medžiaga. Spinduliai susidaro elektrinio lauko difrakcijos metu, spinduliuotei sklindant oro-stiklo riba. Šie spinduliai ilgainiui lemia įtrūkių susidarymą ir iš principo gali trukdyti gauti gerą darinio kokybę .

Modifikacijos procesas medžiagos tūryje taip pat yra svarbus aspektas pjaunant stiklą lazerine spinduliuote. Eksperimentiniai ir kompiuteriniai rezultatai matomi 4 pav. rodo tamsius regionus ir plonus įtrūkimus medžiagos tūryje, tai ir yra modifikuotas regionas. Šiame medžiagos tūrio regione, dėl lazerinės spinduliuotės sukulto laisvųjų elektronų tankio pokyčio, negrįžtamai pasikeičia medžiagos lūžio rodiklis, be to pasireiškia ir kiti šalutiniai efektai, kaip antai pasikeitusi medžiagos spalva, kas gali daryti įtaka sekančių kritusių impulsų sąveikai su medžiaga [4].

1.2 Hidrofluoridinė rūgštis

Sukombinavus femtosekundinį lazerinį modifikavimą ir cheminį ėsdinimą rūgštimi, galima įvairiuose stikluose pagaminti aukštos kokybės paviršinius ir tūrinius darinius, šie dariniai gali būti skirti mikrofluidiniams ar integruotos mikrooptikos tyrimams. Medžiagos zonų, paveiktų lazerine spinduliuote, cheminės savybės yra modifikuojamos, ko pasėkoje galima selektyviai ėsdinti paveiktas sritis naudojant įvairius rūgšties tirpalus. Šiuo atveju bus naudojama vandenilio fluorida rūgštis.

1.2.1 Vandenilio fluoridas ir vanduo

Vandenilio fluoridas yra skaidri, bespalvė, gerai garuojanti skysta arba dujinė medžiaga. Sumaišyta su vandeniu suformuoja hidrofluoridinės rūgšties (rinkoje dažniausiai parduodamus 49% ir 70% koncentracijų) tirpalus. Ši rūgštis, kaip ir vandenilio fluoridas, yra bespalvė ir labai koroduojanti medžiaga, gebanti ištirpdinti daugelį medžiagų, labiausiai oksidų. Tipinės vandenilio fluorida charakteristikos pateiktos lentelėje 1 žemiau [11]:

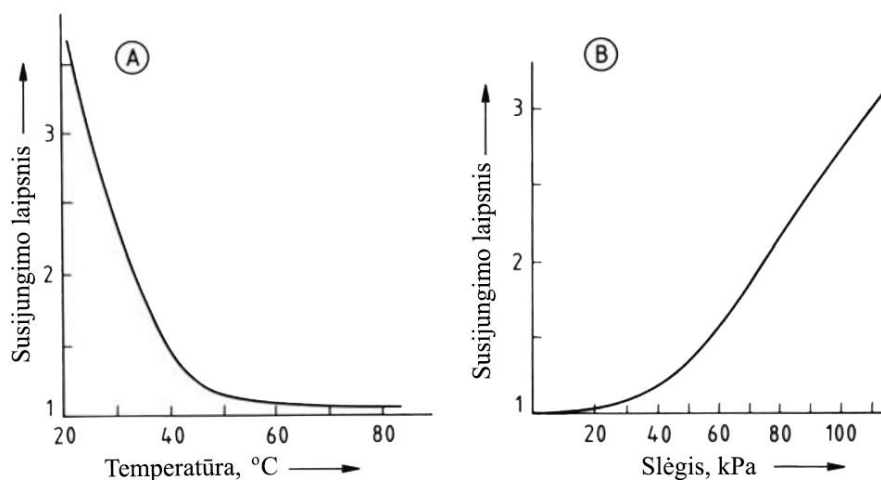
Lentelė 1: Vandenilio fluorida fizikiniai parametrai

Parametras	Vertė
Lydimosi taškas	$-83,37 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C}$
Virimo taškas	$19,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
Molinė masė	$20,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Tankis	$1,15 \text{ g/L}$, dujos ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$) $0,99 \text{ g/mL}$, skystis ($19,5 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Kritinė temperatūra	$188 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$
Dielektrinė konstanta (0°C)	83,6

Nepriklausomai nuo fazinės būsenos (kietos, skystos ar dujinės) – HF molekulės yra linke jungtis vandenilniais ryšiais [11]:

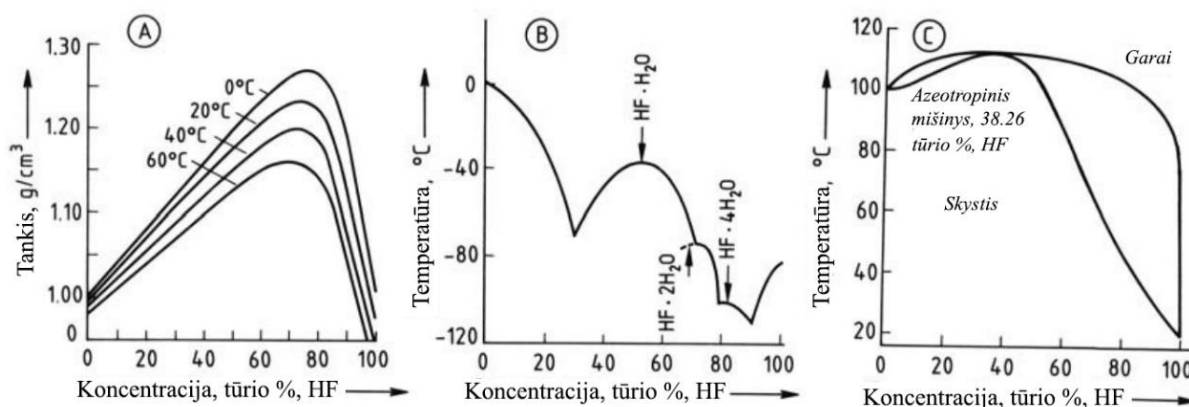


Kietoje būsenoje šie ryšiai suformuoja nenutrūkstancias planarines grandinėles. Skystyje susidaro trumpesnės ir mažiau standžios grandinės. Tarp HF molekulių susidaro pusiausvyra: HF, $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$... $(\text{HF})_n$. Ši nusistovėjimą lemia temperatūra ir slėgis. Ši molekulinė asociacija taip pat lemia kai kurias fizikines savybes: virimo tašką ir tankį, jų priklausomybę nuo temperatūros ir slėgio.



5 pav. Vandenilio fluorido jungimosi laipsnio priklausomybė nuo a) temperatūros ir b) slėgio (26 °C) [11]

Skysti hidrofluoridinės rūgšties tirpalai yra, kaip minėta, bespalviai. Šie tirpalai garuoja ore, kuomet jų koncentracija yra didesnė nei 40%. Svarbiausių fizikinių savybių priklausomybės nuo koncentracijos yra parodytos 6 paveikslėlyje.



6 pav. Hidrofluoridinės rūgšties fizikinių savybių priklausomybė nuo koncentracijos: a) tankio, b) kietos-skystos fazės ir c) skystos-dujinės fazės [11]

Hidrofluoridinė rūgštis yra charakterizuojama dviem dydžiais: 1) molekulos stabilumu (ši molekulė yra viena iš stabiliausių diatomių molekulių) ir 2) reaktyvumu.

HF rūgštis yra klasifikuojama kaip silpna rūgštis. Taip yra dėl jos žemesnės disociacijos konstantos lyginant su kitomis stipriomis rūgštimis. Ši rūgštis jonizuojasi vandenyje panašiai kaip ir kitos įprastos rūgštys [12]:



HF yra laikoma vienintele nestipria vandenilio halogenidų rūgštimi būtent todėl, kad pilnai nejonizuoja skystų tirpalų. Koncentracijai artėjant prie 100%, dėl homoasociacijos drastiškai padidėja HF tirpalo rūgštingumas. Dėka labai stipraus vandenilio-fluoro vandenilinio ryšio, bifluoridinis anijonas yra stabilizuojamas [12]:



1.2.2 Ėsdinimo procesas

Skystas silikatinių stiklų cheminis ėsdinimas, pasitelkiant skystą HF rūgštį, yra tiriamas jau daug metų. Pirmą žinomą publikaciją apie HF stiklo ėsdinimą yra parašytas dar 1771 metais. Y.Kondo ir kolegų pristatė mikro-tunelių gamybos procesą, paremtą femtosekundiniais impulsais ir cheminiu ėsdinimu [13]. A.Marcinkevičius pritaikė panašų metodą mikro-skylių fabrikacijai lydint kvarce [14]. Nors šie pirmieji darbai pademonstravo šitokio proceso naudą ir įmanomumą, liko daug neišspręstų problemų. Mechanizmas nulemtis ėsdinimo spartą vis dar nėra pilnai supastas.

Hidrofluoridinė rūgštis gerai reaguoja su oksidais. Chemiškai, paties paprasčiausio tarp silikatinių stiklų, SiO₂ stiklo išskaidymas gali būti nusakomas formule:



Ši formulė yra supaprastinta nevienalyčio SiO₂ irimo procesų išraiška. Stiklinis SiO₂ susideda iš tetragonalių SiO₄ vienetų, susijungusių visais keturiais taškais su kitais SiO₄ junginiais, taip sudarydami kovalentinį ≡Si-O-Si≡ (siloksaninį) junginį. Tokiu būdu susiformuoja kovalentiška, tridimensinė silikatinė struktūra. Reikia suardyti visus keturis siloksanų junginius norint išlaisvinti silicį iš stiklo [15].

Vandenyje ištirpusi hidrofluoridinė rūgštis yra silpna rūgštis ir jos tirpalas turi H⁺, F⁻ ir HF₂⁻ jonų ir nesuskilusių HF molekulių. Šių elementų koncentracijos yra susietos šiomis lygtimis:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (1.12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}_2^-]}$$

Koncentracijų K_1 ir K_2 vertės esant skirtingoms temperatūroms:

Lentelė 2: K_1 ir K_2 vertės hidrofluoridinėje rūgštyje esant skirtingoms temperatūroms [16]

°C	$K_1, mol\ l^{-1}$	$K_2, mol\ l^{-1}$
0	0.00109	0.413
16	.000782	.362
18	.000755	.355
20	.00731	.347
25	.000684	.381

Stikliškojo SiO_2 išskaidymas yra įvairialytė reakcija, tai lemia šio proceso sudėtingumą, sudėtingas tyrinėti. Visų cheminių ryšių nutraukimas, aprašomas lygtimi 1.11, reikalauja kelių reakcijos žingsnių. Vienas iš šių žingsnių bus lėčiausias ir jo spartos konstanta nulems visos ėsdinimo reakcijos spartą. Specifinis HF molekulių turinčių tirpalų parametras yra stiklo “atakavimas”, šis parametras priklauso nuo tirpale esančių fluoro turinčių molekulių HF, F^- ir HF_2^- . Taip pat yra žinoma, jog pavyzdžiui NaF ir NH_4K neatakuoja SiO_2 , taigi F^- jonus galime laikyti nesvarbiais [15].

Skaidymo mechanizmas, konkrečiau įvairių fluoro turinčių dalelių įtaka jam, buvo gana detaliai tyrinėta. Šiuo modeliu aiškinama, jog HF molekulių, H^+ ir HF_2^- jonų įgertis lemia reakcijos spartą. HF_2^- jonai yra įgeriami paviršiaus silanolio grupių, HF molekulė yra sugerama vicinalinių silanolio grupių, o H^+ jonai yra sugeriami siloksaninių jungčių. Infraraudonosios spektroskopijos metodu fluoro įgerties kompleksai buvo matomi sušlapinto SiO_2 paviršiuui išgarinant HF dujas. Šie elementai suformavo $\equiv Si-F$ ir $\equiv Si-O-SiF_3$ grupes. HF ir HF_2^- įgertis lemia padidėjusį elektroninį tankį tarp siloksano vienetų. Tai lemia didesnę H^+ sugertį, taigi ir daugiau siloksaninių jungčių nutraukimų per laiko vienetą. Šis procesas vadinamas kataliziniu. Spartą nusakantis žingsnis yra siloksaninių ryšių nutraukimas įgertomis dalelėmis. Šis modelis yra aprašomas kompleksine lygtimi, kur ėsdinimo greitis V_e yra nulemtas H^+ , F^- ir HF koncentracijos [15]:

$$V_e = k_1 \cdot \Theta(H^+) \cdot \{k_2 \cdot \Theta(HF_2^-) + k_3 \cdot \Theta(HF)\} + k_4 \cdot \Theta(H^+), \quad (1.13)$$

kur k_i yra konstantos nusakančios reakcijos spartą, sugerties nusistovėjimą ir įgerties sritis per ploto vienetą. Θ nusako šių aktyvių įgerties sričių ploto padengimą, aprašomą Langmuir'o isoterme:

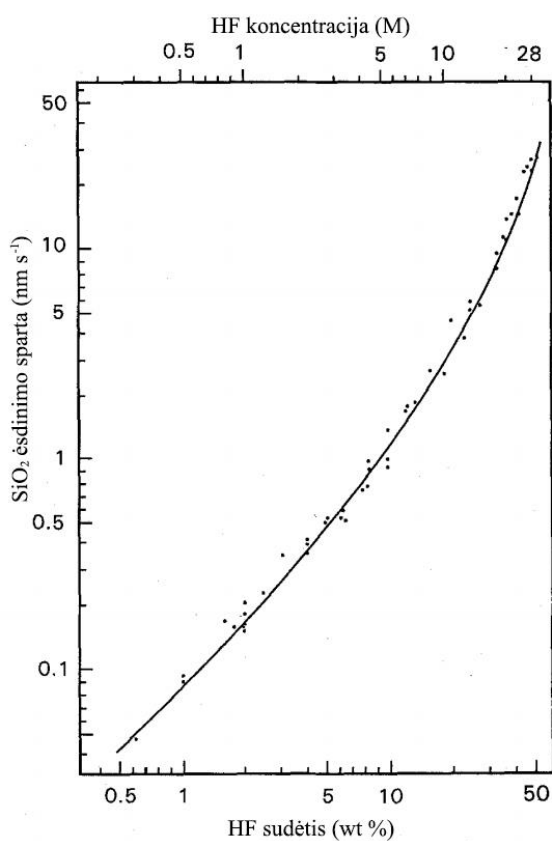
$$\Theta(HF) = \frac{b \cdot [HF]}{(1 + b \cdot [HF])}, \quad (1.14)$$

kur b yra įgerties ir atgerties konstantų spartų santykis.

Ėsdinimo sparta tirpaluose keičiant HF ir HF_2^- koncentracijas, rodo, kad HF_2^- atveju reaktyvumas didesnis nei HF atveju. Nors įvairių straipsnių autoriai skirtingai aiškina įvairių fluoro

elementų įtaką reakcijos spartai. Nors realiai ir yra nesutariama dėl vieningo ėsdinimo mechanizmo, aukščiau aprašytas mechanizmas tinka ir sudėtingesniems stiklo dariniams/mišiniams - ne vien SiO_2 [15].

Paveikslas 7 rodo SiO_2 stiklo ėsdinimo spartos V_e priklausomybę nuo HF rūgšties koncentracijos. Iš grafiko matyti, jog ėsdinimo greitis nuo 1 iki 10% procentų koncentracijos priklauso tiesiškai nuo rūgšties koncentracijos. Didinant hidrofliorido koncentraciją vandenyje matomas spartesnis ėsdinimas, tai aiškinama tuo, jog tokiaime tirpale esti daugiau $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ jonų, ko pasėkoje yra suardoma daugiau siloksaninių junginių.

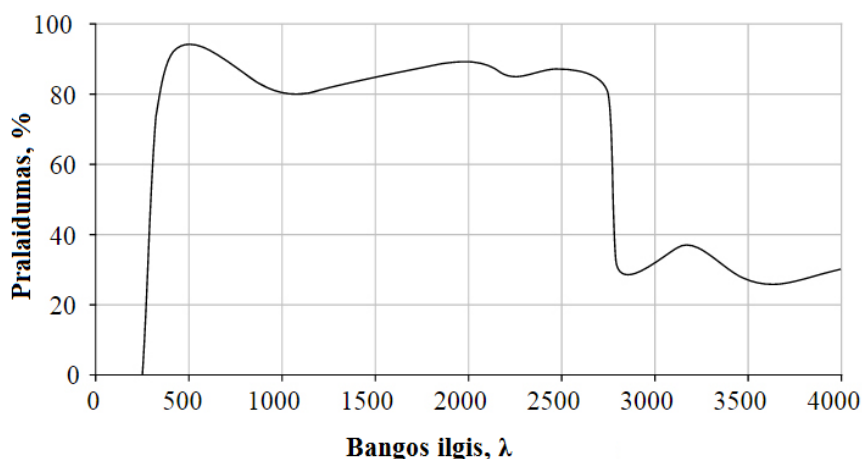


7 pav. Medžiagos ėsdinimo sparta esant skirtingoms HF koncentracijoms [15]

1.3 Eksperimente naudojamos medžiagos

1.3.1 Natrio karbonato stiklas

Natrio karbonatiniai stiklai yra labiausiai paplitusi stiklo rūšis. Natrio karbonatiniai stiklai yra gaminami lydant neapdorotas žaliavas, tokias kaip (~73%) SiO_2 ; (~14%) Na_2O ; (~13%) CaO . Šios medžiagos yra kaitinamos krosnyje iki 1675°C . Norint pažeminti lydymosi tašką į mišinį prijungiama soda, o prijungiant kalcio oksidą šis stiklas tampa mažiau tirpus. Šių medžiagų jonai sumažina stiklo kietumą, taip suteikiant gamintojams galimybę lengviau formuoti šį stiklą $730^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$ temperatūroje. Papildomi šio stiklo komponentai, kaip MgO ir Al_2O_3 , sumažina vidinių įtrūkių skaičių ir padidina šio stiklo ilgaamžiškumą [17].



8 pav. Natrio karbonatinio stiklo pralaidumo spektras [18]

Ypatumai:

- Gali būti chemiškai sutvirtinta, idant padidinti mechaninį tvirtumą
- Pasitelkiant šiluminį stiprinimą ar grūdinimą galima padidinti šio stiklo atsparumą terminiam šokui
- Gali būti apdirbamas mechaniškai, chemiškai ėsdinamas, optiškai dengiamas, spalvinamas
- Žema kaina

Fizikinės savybės:

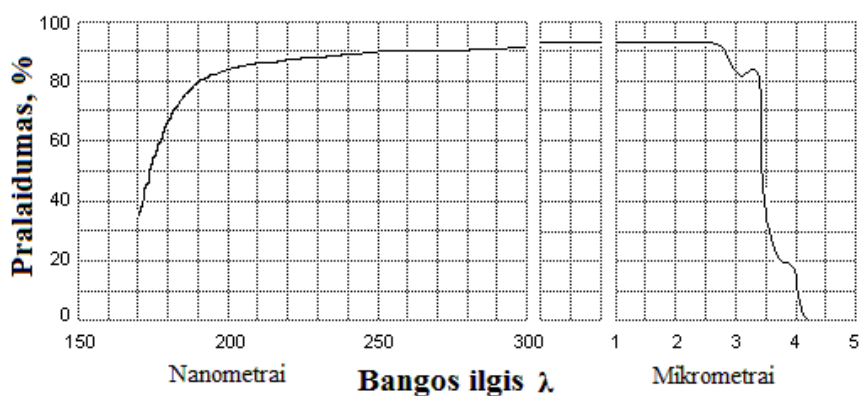
3 lentelė: Natrio karbonato stiklo parametrai [18]

Savybė	Reikšmė
Tankis	2530 kg/m^3
Lūžio rodiklis	1,523
Šiluminis laidumas	0.937 W/m.K
Stiklo minkštėjimo temperatūra	726°C
Young'o modulis	72 GPa
Kietumas Mohs skalėje	6
Pramušimo slenkstis (paviršinis)	$2,9 \text{ J/cm}^2$, @ 1030nm, 500fs [19]

1.3.2 Lydytas kvarcas

Silicio oksidas arba kvarcas (SiO_2) turi daugybę įmanomų formų, iš kurių trys pagrindinės kristalinės yra: kvarcas, tridimitas, kristobalitas. Silicio oksidas gali egzistuoti ir nekristalinėje būsenoje, kaip kvarco stiklas ar stikliškasis silicio oksidas, taip pat vadinamas amorfiniu kvarcu. Susitarta SiO_2 skirstyti į keturis pagrindinius komerciškai parduodamo tipo stiklus: (1) I tipas yra išgaunamas vakuume arba inertinėse dujose elektriškai lydant natūralų kvarcą, (2) II tipas yra gaunamas liepsna lydant kristalinio kvarco miltelius, (3) III tipas yra sintetinis ir yra gaminamas hidrolizuojant SiCl_4 jį purškiant į OH liepsną, (4) IV tipas yra gaunamas panašiu būdu – iš SiCl_4 plazmos liepsna, kurioje nėra vandens garų [20].

Dėl gerų savo fizikinių, cheminių ir optinių charakteristikų, lydytas kvarcas yra plačiai naudojamas: gaminami laboratoriniai stiklo dirbiniai, lęšiai ir veidrodžių padėklai, šviesolaidžiai, mikro ir optoelektronikoje, kaip dielektrinis izoliatorius, kaip bangolaidis, kaukė fotolitografijai ir terminio apsaugojimo sistemose.



9 pav. Lydyto kvarco pralaidumo spektras [20]

Ypatumai [21]:

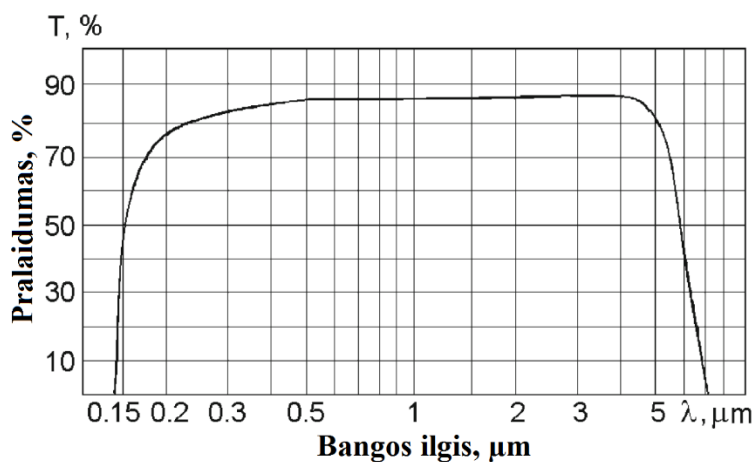
- Ši medžiaga yra naudojama su labai mažai arba jokių priemaišų
- Galima įvairiais pavidalais: miltelinė; kaip dielektrinė danga; šviesolaidžio; stiklo
- Parametrai tiesiogiai priklauso nuo grynumo laipsnio
- Didelis terminio šoko atsparumas, mažas terminis plėtimasis
- Didelis pralaidumas ir platus spektras (DUV – NIR)

4 lentelė: Lydyto kvarco fizikiniai parametrai [22]

Savybė	Reikšmė
Tankis	2.203 kg/m^3
Lūžio rodiklis	1.4585 [23]
Šiluminis laidumas	1.3 W/m.K
Stiklo virsmo temperatūra	1550 $^{\circ}\text{C}$
Young'o modulis	71.7 GPa
Kietumas Mohs skalėje	5.3-6.5
Pramušimo slenkstis (paviršinis)	3,6 J/cm^2 , @ 1030nm, 500fs [19]

1.3.3 Safyras

Aliuminio oksidas ir jo dirbiniai yra tiesiogiai panaudojami įvairiuose industriniuose, inžineriniuose ir medicininiuose procesuose. Korundas kitaip aliuminio oksidas (Al_2O_3), yra labai kieta medžiaga, turinti gana aukštą lydymosi tašką ir didelį tankį, naudojama procesuose reikalaujančiuose didelio atsparumo dilimui, raižymuisi. Šią medžiagą įmanoma pagaminti sudėtingais ir brangiais procesais: hidroterminiu, srauto auginimo sinteze, Verneuil'io procesu. Iš ekonominės perspektyvos, įdomiausias gamybos procesas esti Verneuil'io procesas: OH liepsnoje ($>2000\text{ }^\circ\text{C}$) didelio grynumo aliuminio oksido miltelių išlydymas. Po kurio seka kristalinio darinio auginimas iš lydymosi lašų. Priklausomai nuo norimos spalvos galimas specifinio metalo oksidų pridėjimas. Sukepintas Al_2O_3 yra naudojamas, kaip stipri, kieta ir atspari medžiaga stiklų gamyboje [24].



10 pav. Safyro stiklo pralaidumo spektras [24]

Ypatumai [25]:

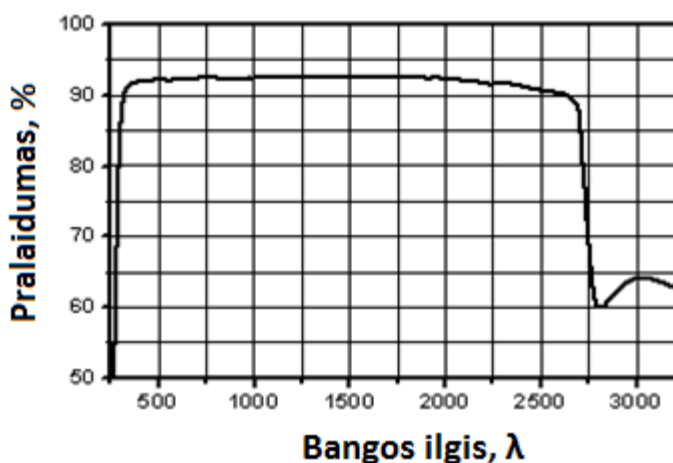
- Safyras yra multifunkcinė medžiaga, panaudojama daugelyje sričių
- Neapdirbtas safyras yra lengvai pasiekiamas ir pigus
- Lyginant su kitomis medžiagomis, safyras yra labiau atsparus korozijai ir radiacijai, ilgaamžiškesnis
- Labai kietas (Mohs skalėje 9)

5 lentelė: safyro fizikiniai parametrai [26]

Savybė	Reikšmė
Tankis	3.96 kg/m^3
Lūžio rodiklis	1.768
Šiluminis laidumas	30 W/m.K
Lydymosi temperatūra	$2,072\text{ }^\circ\text{C}$
Young'o modulis	435 GPa
Mohs kietumas	9
Pramušimo slenkstis (paviršinis)	$4,18\text{ J/cm}^2$, @ 1030nm, 500fs [19]

1.3.4 Boro silikatinis stiklas

Boro silikatinis stiklas – labai paplitęs stiklas dažniausiai formuojamas iš silicio ir boro trioksido, gali būti lygintinas su natrio karbonato stiklu dėl panašios sudėties, savybių ir kainos. Ši medžiaga buvo pristatyta apie 1906m. kaip virtuvės indams skirtas stiklas, vis dėl to vėliau buvo pradėtas naudoti ir laboratorijai skirtų indų, optinių komponentų, MEMS, apšvietimo ar net meno objektų gamybai. Nors šio stiklo gamyba, dėl aukštos jo lydymosi temperatūros, yra kiek sudėtingesnė nei tradicinių stiklų, iš principo tai yra pigus stiklas, turintis puikias charakteristikas. Viena iš pagrindinių šio stiklo savybių yra itin žemas terminio plėtimosi koeficientas, ko pasekoje boro silikatinis (BK7) stiklas yra gana atsparus terminiam šokui. Cheminė šio tipo stiklo kompozicija dažniausiai yra (~80%) SiO₂; (~13%) B₂O₃; (~4%) Na₂O; (~2.3%) Al₂O₃ [27].



11 pav. Boro silikatinio stiklo pralaidumo spektras [24]

Ypatumai [28]:

- Pasižymi savybėmis, kurios padeda pagaminti didelius liejinius
- Labai žemas terminio plėtimosi koeficientas $3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (3 kartus mažesnis nei natrio karbonatinio stiklo)
- Lengvesnis už natrio karbonatinį stiklą, dėl mažo boro atomo svorio.
- Šis stiklas gali nesutrūkdamas atlaikyti 165 °C temperatūrinius skirtumus (natrio karbonatas skyla esant tik 37°C skirtumams)

6 lentelė: safyro fizikiniai parametrai [29]

Savybė	Reikšmė
Tankis	2.23 kg/m ³
Lūžio rodiklis	1.51680
Šiluminis laidumas	1.114 W/m.K
Lydymosi temperatūra	719 °C
Young'o modulis	82 GPa
Mohs kietumas	6
Pramušimo slenkstis (paviršinis)	2,98 J/cm ² , @ 1030nm, 500fs [19]

1.3.5 Lazeriu asistuojamas cheminis ęsdinimas

Visi šiame skyriuje aprašyti stiklai yra tinkami, kaip medžiagos skirtos mikroapdirbimui lazeriu asistuojamu cheminiu ęsdinimu. Priklausomai nuo iškeltų reikalavimų dariniams gautiems naudojant šią metodiką, galima naudoti įvairius stiklus.

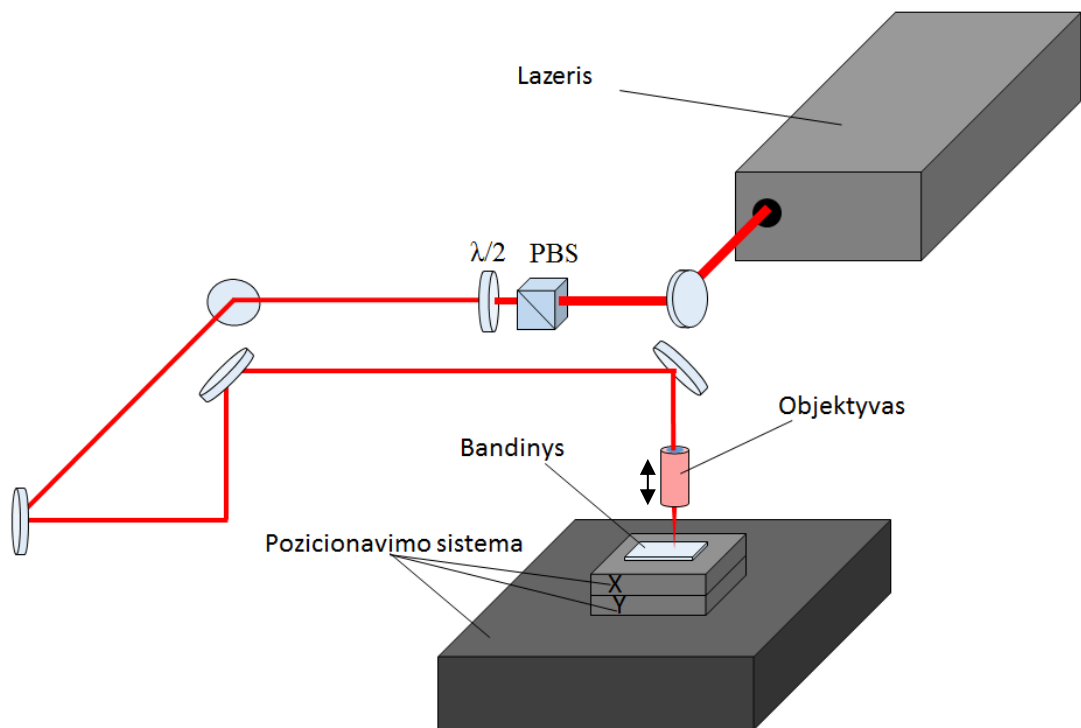
Norint skaidrios terpės tūryje gauti aukštos kokybės mikrokanalus labiausiai tinkamas stiklas yra lydytas kvarcas [30]–[32]. Šiame stikle esant tinkamam įtėkiui formuojasi nanogardelės, kurios pasižymi šviesos dvejetainiškumu bei ęsdinimo selektyvumu – modifikuotos sritys yra žymiai sparčiau išęsdinamos nei nemonifikuotos. Mažiau patrauklus gali pasirodyti boro silikatinis stiklas, kuriame pasak atliktų tyrimų nesusidaro nanogardelės ir šis stiklas dėl to nepasižymi geru selektyvumu, tačiau gali būti naudojamas paviršinių darinių gamybai [30], [33]. Panašiai į šį mikroapdirbimo metodą reaguoja ir natrio karbonatinis stiklas. Jo selektyvumas - žemiausias iš šių trijų stiklų. Tačiau žema kaina ir lengvas prieinamumas, gali būti vieni iš šio stiklo pasirinkimo kriterijų. Įvairūs paviršiniai dariniai yra pademonstruoti šiame stikle su gana patenkinama kokybe [34], [35]. Galiausiai safyro stiklas – šis stiklas pasižymi savo išskirtiniu atsparumu dilimui ir raižymuisi. Naudojant šį stiklą pademonstruota puiki paviršiaus kokybė bei gana aukšto kontrasto mikrokanalai medžiagos tūryje [3].

Taigi priklausomai nuo keliamų mechaninių, optinių ir cheminių savybių reikalavimų galima pasirinkti tam tikrą skaidrios terpės variantą. Šių skirtingų stiklų atsaką į mikroapdirbimą lazeriu asistuojamu cheminiu ęsdinimu ir apžvelgsime šiame darbe.

2. Eksperimentas

2.1 Eksperimentinė įranga

Šiame eksperimente buvo naudojamas PHAROS femtosekundinis (320 fs) Yb:KGW lazeris, kurio centrinis bangos ilgis yra 1030 nm. Pluošto sufokusavimui į bandinio apatinį paviršių buvo naudojami trys asferiniai lęšiai (NA=0,25, 0,4 ir 0,62) ir didelio darbinio atstumo planarinis apochromatinis objektyvas, kurio NA=0,65. Pluošto diametras bandinio paviršiuje atitinkamai 5 μ m, 3,1 μ m ir 1,9 μ m. Tiriamas stiklas yra pritvirtinamas prie sistemos AEROTECH (žr. 12 pav.), galinčios judinti bandinį XYZ ašimis, pluoštui išliekant stacionariu. XY stalo modelis – ALS 130-150. Maksimalus judėjimo greitis – 300 mm/s. Z stalo modelis – ANT-4V.

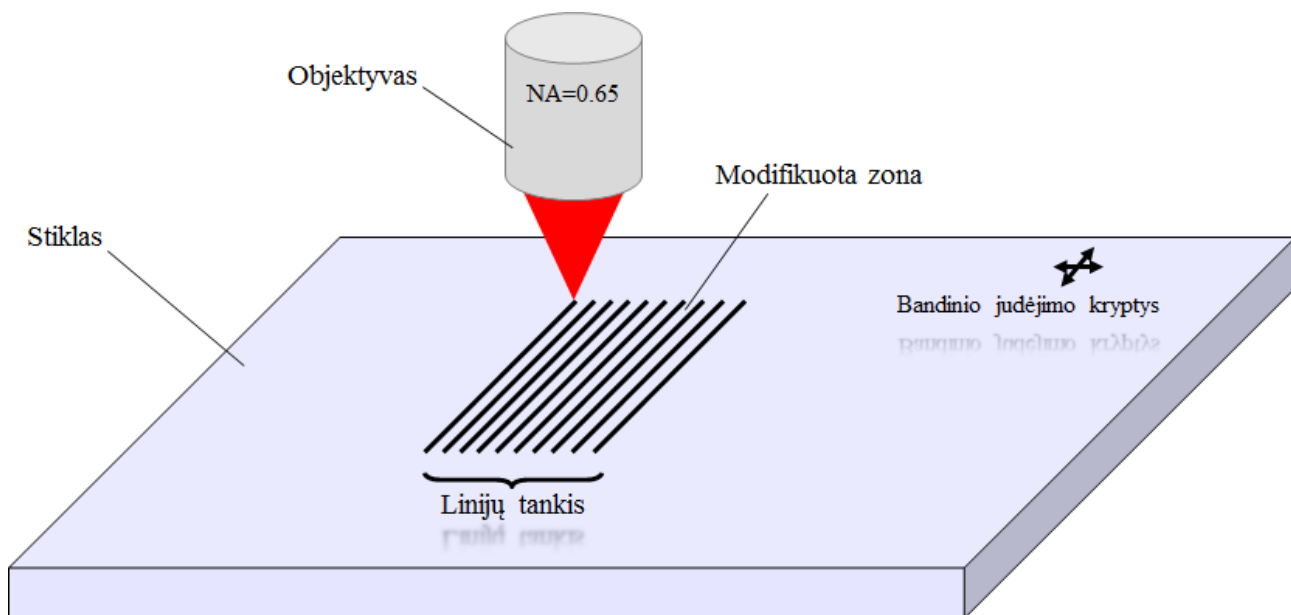


12 pav. Principinė sistemos schema

Pjovimui valdyti naudojama SCA v2.6 programa, kurioje paeiliui išvardinami sistemos valdymo komandos: bandinio judėjimas ir judėjimo kryptis, judėjimo greitis, bandinio pakėlimas ir nuleidimas, automatinis atenuatoriumi keičiama galia, norima išpjauti figūra, pjovimų pasikartojimo skaičius. Vizualiniam pluošto sąsmaukos padėties įvertinimui naudota atvaizdavimo sistema su skaitmenine kamera, leidžianti įvertinti pluošto židinio padėtį neatliekant papildomų bandymų. LED lemputė naudota bandinio apšvietimui, kuris yra reikalingas CMOS kamerai.

Pagrindinis rezultatų vertinimas buvo vykdomas optiniu mikroskopu „Olympus BX51“, turinčiu 3 objektyvus didinančius x10, x20, x40 kartų. Darinių gylis ir sienelių kokybė buvo stebimi profilometru „Sensofar PLu 2300“: optinė skyra iki 0,15 μm , vertikali skyra $<0,1$ nm. Duomenys gauti profilometru buvo apdorojami programa Gwyddion, ja apskaičiuoti vidutiniai paviršiaus nelygumai, išmatuotas dirbinių gylis ir kiti matmenys.

Visame šiame darbe apdirbimas buvo valdomas SCA programa užduotais algoritmais. Iš principo visi modifikacijos algoritmai – panašūs. Padėklas yra pritvirtinamas prie staliuko, o programine įranga yra nurodoma transliuojamų linijų forma ir ilgis, tarpai tarp jų, įvairios jų formuojamos figūros, staliuko judėjimo greitis, pluošto sąsmaukos padėtis Z ašyje. Šie dariniai gali būti formuojami tiek paviršiaus plokštumoje, tiek ir medžiagos tūryje – trimatėje erdvėje. Vienas iš užduotų pluošto judėjimo algoritmų yra pažymėtas paveiksle 13. Juodomis linijomis pažymėtos užduoto apdirbamo ploto sritys, kuriose lazerinė spinduliuotė veikia medžiagą.



13 pav. Vienas iš pluošto judėjimo bandinio paviršiumi principinis algoritmas

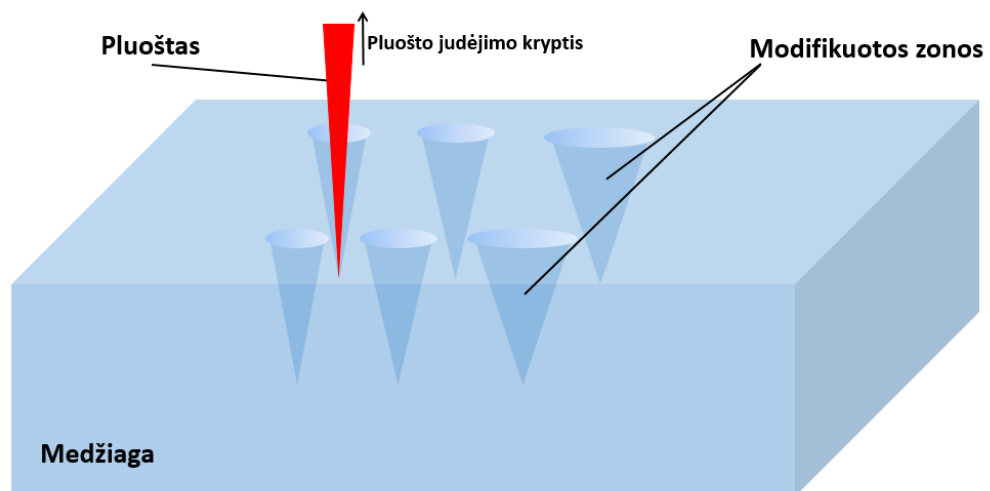
2.2 Rezultatai ir jų aptarimas

Eksperimentas yra atliekamas kaip dviejų etapų procesas. Pirma, medžiaga yra paveikiama ultratrumpaisiais impulsais, ko pasėkoje medžiaga yra modifikuojama, dėl netiesinio sugerties mechanizmo. Antras žingsnis šiame eksperimente yra cheminis išdėsinimas 5% koncentracijos

hidrofluoridinėje rūgštyje. Koncentracijos lygis buvo pasirinktas remiantis panašiais moksliniais darbais, tuo pačiu įgalinant rezultatų palyginimo galimybę. Ėsdinimo laikas buvo kintantis nuo kelių iki keliasdešimties minučių. Taip gaunamas selektyvus medžiagos pašalinimas, leidžiantis medžiagoje išsėdinti trimačius mikrodarinius. Šie mikrodariniai gali būti naudojami skysčių mechanikos, integruotos optikos tyrimams, taipogi pasitarnauti kaip monolitinių mikroanalizės sistemų (lab-on-chip) sudedamosios dalys. Tolimesniuose skyriuose atitinkamai pademonstruosime ėsdinimo selektyvumo tyrimą, pavienių taškų fabrikavimo dinamiką, paviršinių darinių ir tūrinių šulinėlių formavimo galimybes.

2.2.1 Ėsdinimo selektyvumas skirtinguose stikluose

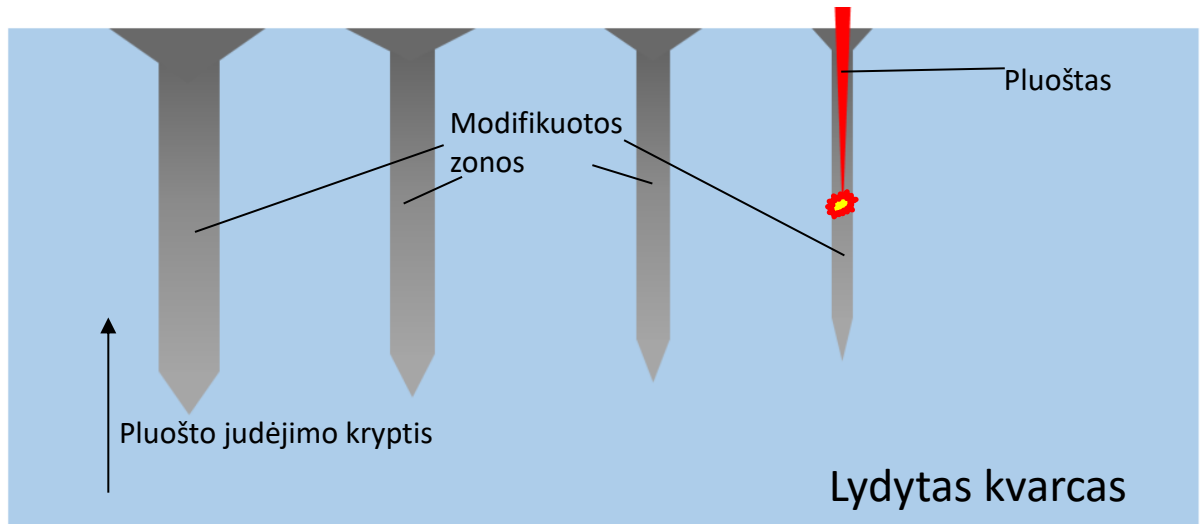
Vienas iš pagrindinių parametru, femtosekundiniais impulsais paveiktų medžiagų cheminiame apdirbime, yra ėsdinimo selektyvumas. Šis parametras parodo, kaip medžiaga reaguoja į ėsdinančiąją rūgštį. Vienos medžiagos, tokios kaip plastikas, yra visiškai nepaveikiamos rūgšties, kitos priešingai – pasižymi sparčiu ėsdinimusi. Toliau apžvelgiame ištirtų skirtingų modifikuotų dielektrinių medžiagų atsaką į ėsdinimą HF rūgštimi.



14 pav. Principinė eksperimento metodikos schema (trimatis vaizdas)

Eksperimente pagrindinis kintamasis parametras buvo impulso energija $0,6 - 12 \mu\text{J}$, kur $0,6\mu\text{J}$ atitinka 10% atenuatoriaus praleidžiamą spinduliuotės dalį, o $12\mu\text{J}$ – 100% lazerio spinduliuojamos energijos. Atitinkamai kiekvienam objektyvui spinduliuotės įtėkis buvo, $\text{NA}=0,62$: $21 - 432 \text{ J/cm}^2$, $\text{NA}=0,4$: $7,9 - 158 \text{ J/cm}^2$, $\text{NA}=25$: $3 - 61 \text{ J/cm}^2$. Kiti parametrai buvo fiksuoti: pasikartojimo dažnis – 25kHz ; staliuko judėjimo greitis – $0,5 \text{ mm/s}$; objektyvas – $\text{NA}=0,62$; Pirmajame eksperimente stiklo

bandiniai buvo patalpinami ant Aerotech staliuko. Juose minėtais parametrais iš viršaus buvo modifikuojami kanalai: vieno pravažiavimo metu pluošto sąsmaukos padėtis yra keičiama iš medžiagos tūrio link paviršiaus, kaip pavaizduota 14 pav. Šie kanalai yra pradedami modifikuoti ~100µm nuo medžiagos paviršiaus. Šio proceso metu gaunamas apskritas, ilgas kanalas, kuris vėliau yra tiriamas žvelgiant į jį iš šono 15 pav.

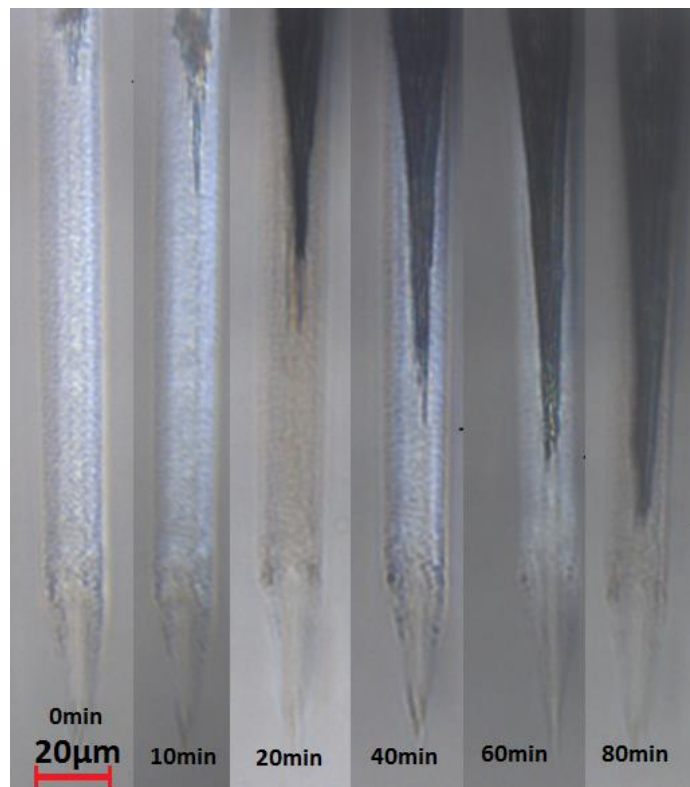


15 pav. Principinė eksperimento metodikos schema (vaizdas iš šono)

Dėl teorinėje dalyje aptartų fizikinių mechanizmų, medžiagoje vykstanti modifikacija potencialiai lemia selektyvumą ėsdinant tam tikromis rūgštimis. Skirtingų medžiagų bandinius po pirmojo etapo – modifikacijos femtosekundiniais impulsais – atitinkamai ėsdinome rūgštyje tam tikrais periodais iki 110min. Bandinius vėliau tyrėme profilometru bei mikroskopu.

Lydytas kvarcas

Lydytas kvarcas pademonstravo, jog yra puikiai tinkamas selektyviam mikrokanalų ėsdinimui. Femtosekundiniais impulsais sukurtos modifikuotos zonos, kaip kanalai ar šuliniai, buvo sėkmingai išėsdintos hidrofluoridinė rūgštimi. Lazerine spinduliuote nepaveiktų zonų ryškus ėsdinimas nebuvo pastebėtas. Šio stiklo atsakas į

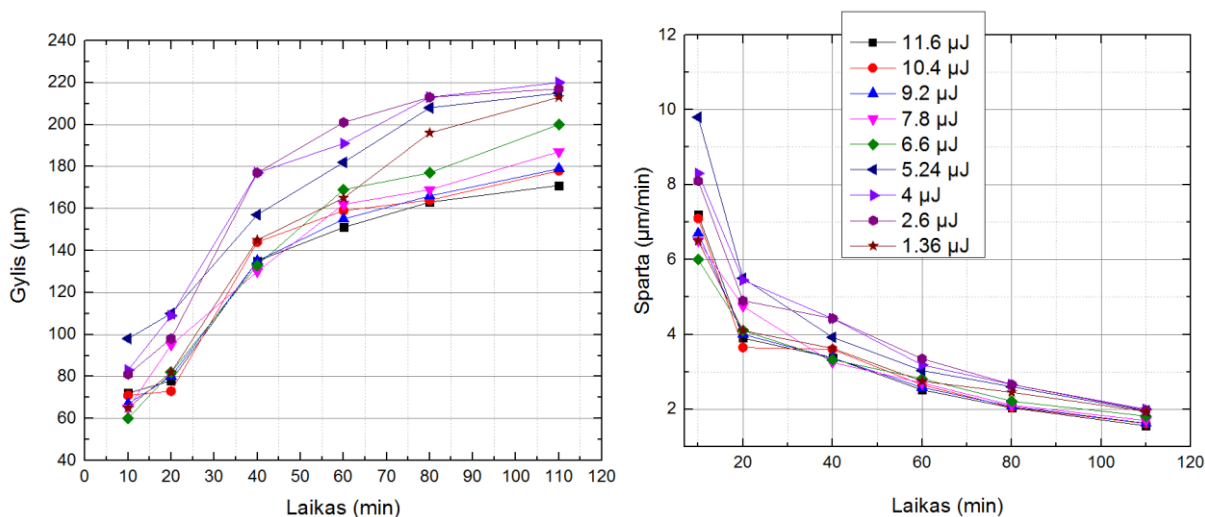


16 pav. Kanalo lydytam kvarce ėsdinimo dinamika kintant ėsdinimo laikui, kai parametrai yra fiksuoti

ėsdinančią rūgštį atitinka teorinius samprotavimus išdėstyti 1.1 skirsnyje. Kuomet lęšio židinio taške spinduliuotės intensyvumas viršija pramušimo slenkstį, priklausomai nuo spinduliuotės intensyvumo dėl netiesinės sugerties įvyksta trečiojo arba antrojo tipo modifikacijos: atitinkamai mikroprogimai ar nanogardelių susidarymas [14]. Mikroprogimų metu, išsilydžius medžiaga yra spaudžiama tolyn nuo sprogo, ko pasekoje gaunamas kietesnės, sutankėjusios medžiagos „apvalkalas“. Mažinant impulso energiją vyksta antrojo tipo modifikacijos, nulemenčios nanogardelių susidarymą, kurios leidžia pasiekti didesnę fabrikavimo tikslumą. Taip yra dėl ženkliai mažesnės modifikacijos zonos, kurioje nevyskta mikroprogimai. Bendrai šios modifikuotos zonos patiria struktūrinius $O_3 \equiv Si(O)-Si \equiv O_3$ pokyčius: dėl susilpnėjusių kovalentinių ryšių, deguonies atomų elektronai įgauna daugiau laisvės laipsnių, ko pasekoje vyksta aktyvesnė reakcija su HF rūgštimi ir yra suardoma daugiau siloksaninių junginių, lyginant su nemonifikuotomis zonomis.

Geriausi selektyvaus ėsdinimo rezultatai buvo pademonstruoti būtent lydytam kvarce. Optiniu mikroskopu iš šono matuojant išėsdintų linijų plotį ties paviršiumi ir šių linijų gylį pademonstruotas bent >1:20 santykis tarp modifikuotų ir nemonifikuotų zonų (16 pav.) Tai leidžia sukurti detalius darinius stiklo tūryje, kaip ir aprašoma literatūroje.

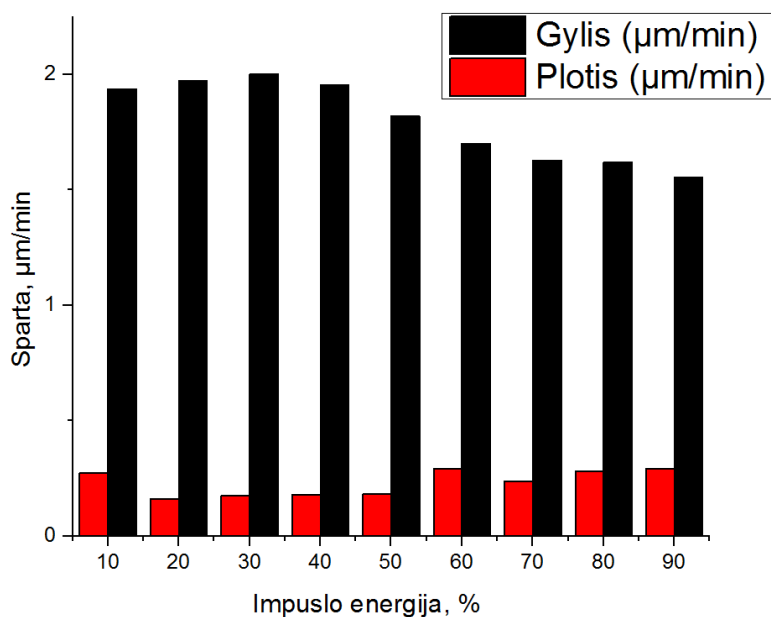
Tyrimų metu pademonstruota, jog vidutinis ėsdinimo greitis galimai priklauso nuo modifikavimo spinduliuotės įtėkio. Pastebimas tam tikras dėsningumas – didėjant impulsų energijai išėsdintų kanalų gylis truputį mažėja. Tai galima būtų susieti su tuo, jog didesnė energijos dalys yra sugerama medžiagos paviršiuje, o tai lemia platėjantį viršutinį kanalo kraterį. Tuo pat metu daugiau energijos yra perduodama gardelei - kanalai gaunami platesni, ko pasėkoje ėsdinimas gilyn sulėtėja (17 pav).



17 pav. Kanalo lydytam kvarce ėsdinimo dinamika kintant ėsdinimo trukmei ir impulso energijai. Dešinėje kanalo gylis priklausomybė nuo laiko, kairėje ėsdinimo sparta

Bendra ęsdinimo dinamika matyti 17 paveiksle. Pastebimas staigus ūolis jau pirmosiomis ęsdinimo minutęmis, kurį galimai nulemia, tai jog paviršiniuose medžiagos sluoksniuose sugerta energija turi erdvę plisti. Kuo arčiau medžiagos paviršiaus, tuo didesniame stiklo tūryje susidaro nanogardelės ir galimai įsivyrąja trečiojo tipo modifikacija, kurios metu vyksta mikroprogimai, todėl gaunami piltuvėlio formos kanalai. Stiklas arti paviršiaus yra greitai išęsdinamas, galima sakyti išvalomas, nes valentiniai ryšiai yra modifikuojami didesniame medžiagos tūryje, nei kad gilesniuose dielektriko sluoksniuose.

Ęsdinimo proceso pradžioje matomas spartus medžiagos pašalinimas, kuris vėliau įsisotina, o ęsdinimo kiekis sumažėja. Tai galima būtų paaiškinti silpniau tūryje modifikuota medžiaga. Dėl stiklo tūryje vykstančių aberacijų pluoštas išsifokusuoja, ir augant atstumui nuo paviršiaus pikinė energija sumažėja, ko pasėkoje medžiagos molekulės yra silpniau paveikiamos, taigi ir mažiau pasiduodančios ęsdinimui. Per pirmąsias dešimt minučių išvalomas paviršinis sluoksnis ir kanalo pradžia, toliau per pirmąją valanda ęsdinimo sparta išlieka pastoviai didelė, vėliau ji sulėtėja. Tai galima paaiškinti, jog ęsdinimas įsisotina ir vis mažiau rūgštis pasiekia giliausios modifikacijos sluoksnius. Galima daryti išvada, jog 150 μm gylis galima pilnai išęsdinti per 2 valandas. Ęsdinant toliau kanalų viršutinę dalį plėtėja greičiau nei kinta kanalų gylis, tai yra, iš lėto ęsdinamos ir nepaveiktos medžiagos zonos, kurias daug lengviau pasiekia rūgštis, lyginant su pačiais giliausiai modifikuotais sluoksniais.

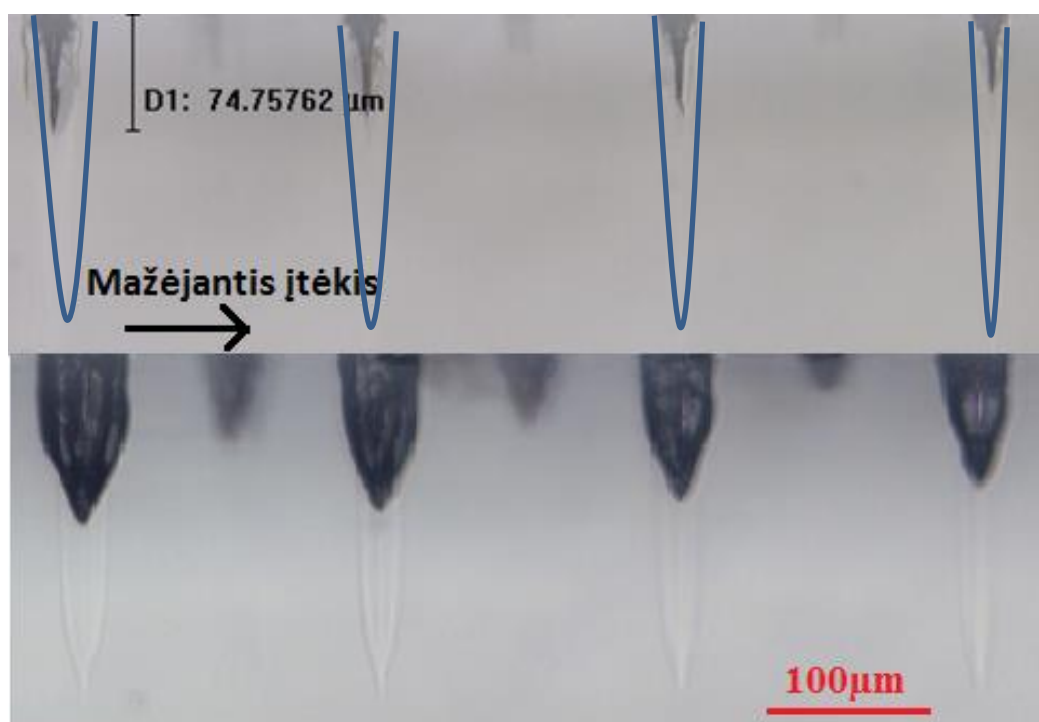


18 pav. vidutinė kanalų ęsdinimo sparta esant skirtingoms impulso energijoms

18 pav. matoma vidutinės ęsdinimo spartos priklausomybė nuo naudotos galios. Įdomu stebėti, jog optimalus kanalų generacijos greitis gaunamas ne prie didžiausios energijos, priešingai – ties tam tikra energijos riba. Tai galima paaiškinti, jog galimai pasiekiamas optimalus energijos režimas nanogardelių susidarymui – 2 tipo modifikacija. Esant mažai energijai, jos gali nesusidaryti. Taip pat esant mažai energijai gali nevykti daugiafotonė sugertis. Didelės energijos atveju ilgai pradeda dominuoti mikrospogimai, kurie galimai sukuria tuštumos ertmes ir nepageidaujamus mikroskilimus, ko pasekoje gaunamų darinių kokybė yra sunkiai kontroliuojama.

Boro silikatinis stiklas

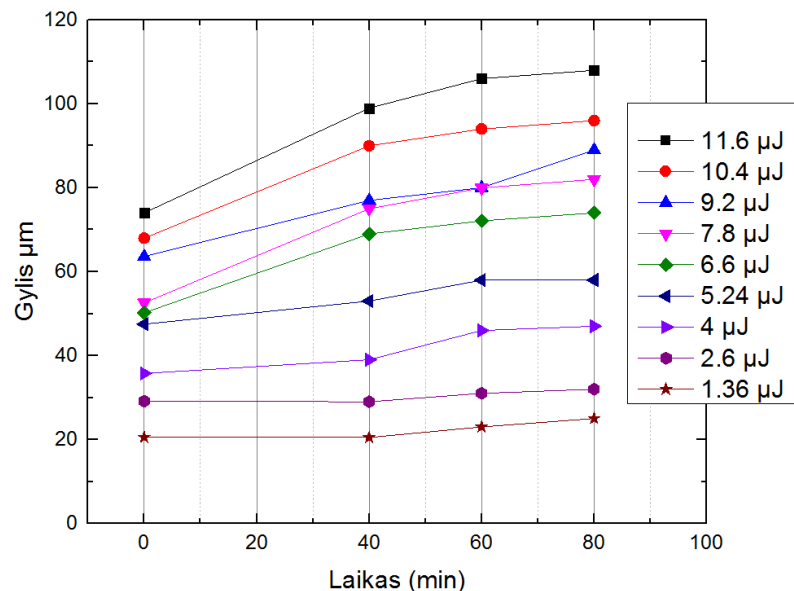
Šį stiklą paveikus femtosekundine spinduliuote matomi lūžio rodiklio pokyčiai, medžiagos sutankėjimas ir/ar tam tikri įtempiai. Deja, ęsdinimo selektyvumu šis stiklas nepasižymėjo. Bandymų metu pastebėtas stipriai pažeistos (dažniausiai paviršinės) medžiagos pašalinimas, tačiau 3D kanalų gamyba šiam stikle neatrodo realus uždavinys. Šį dielektriką modifikuojant pakartotinai (pluoštu veikiant tą pačią vietą kelis kartus) pastebimas siauro kanalo susidarymas spinduliuotės fokusavimo centre. Įmanoma paviršinius sluoksnius suskaldyti ir ęsdinant HF rūgštimi juos išvalyti. Tačiau atlikus pirminį ęsdinimą (išvalymą) medžiaga vėliau homogeniškai ęsdinasi į visas puses, nepriklausomai nuo to ar tos zonos buvo paveiktos ar ne (19 pav.)



19 pav. Pavaizduotas vizualinis pokytis boro silikatiname stikle prieš ęsdinimą (viršuje) ir po 60 minučių ęsdinimo (apačioje)

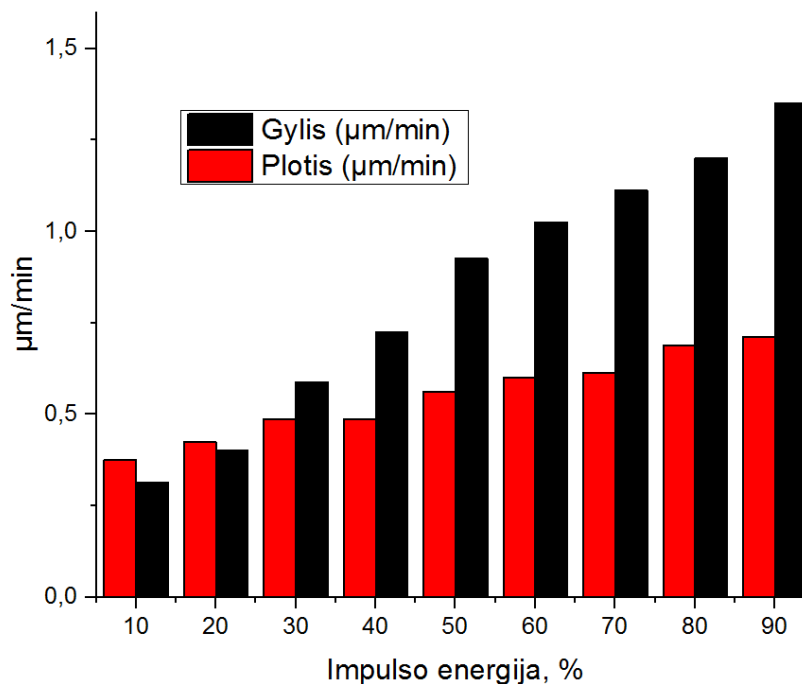
Verta pabrėžti, kad literatūroje minimas pagrindinis skirtumas tarp šios medžiagos ir lydyto kvarco yra nesusidarančios nanogardelės [30]. Pačios gardelės (lydytam kvarce) susidaro antrojo tipo

modifikacijos metu, o BK7 stikle šie dariniai nepastebėti nė viename galios režime. Lyginant šiuos du stiklus galima teigti, jog nanogardelės ženkliai įtakoja ęsdinimo selektyvumą ir spartą lydytam kvarce, tačiau jų susidarymas ar ne, nebūtinai lemia selektyvumą visuose stikluose. Kitos medžiagos, kaip šiuo atveju boro silikatas, paveiktos lazerio gali pakeisti savo sandarą – sutraukiami gardelės ryšiai lemia tam tikrą atsaką į ęsdinimą. Taip pat selektyvumą gali įtakoti medžiagoje atsiradę įtempiai, spalviniai centrai, lūžio rodiklio pokyčiai. Bendrai, boro silikatinis stiklas netinka tūrinių mikrokanalų gamybai – medžiaga ęsdinasi su labai mažu selektyvumu/kontrastu. Tiek paveiktos zonos tiek ir gryna medžiaga iš principo pasižymi panašia ęsdinimo sparta.



20 pav. Kanalo BK7 ęsdinimo dinamika kintant ęsdinimo laikui ir galiai

Bendra šio dielektriko apdirbimo dinamika matoma 20 pav. Įdomu, jog modifikuotų figūrų gylis kone tiesiogiai priklauso nuo spinduliuotės galios. Tiesa, šiame paveiksle atsispindi, tik kanalų ęsdinimosi dinamika gilyn. Pastebėtina, jog didėjant impulso energijai didėja ir vidutinis gylis išęsdinamas per tam tikrą laiko tarpą. Tai rodo, jog tam tikras minimalus selektyvaus ęsdinimo procesas visgi yra įgyvendinamas.

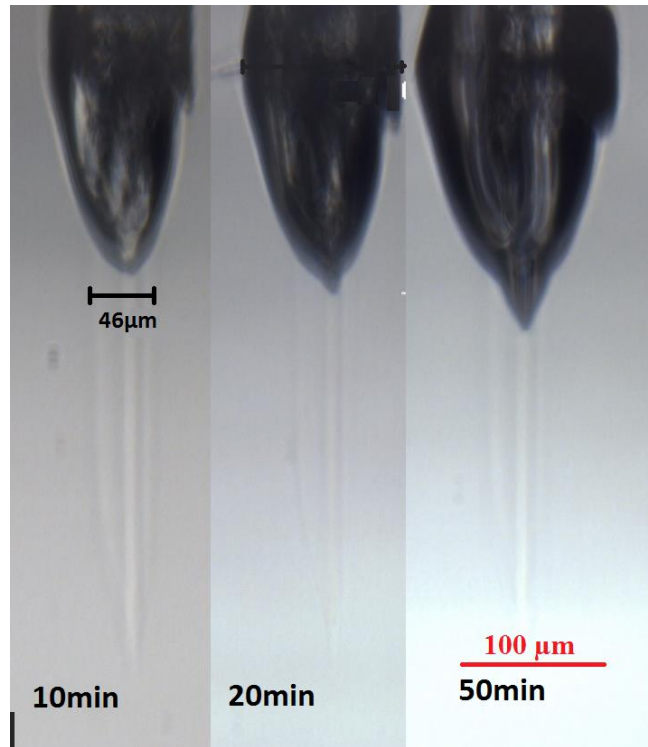


21 pav. Vidutinė kanalų ėsdinimo sparta esant skirtingoms impulso energijoms BK7 stikle

Palyginome femtosekundiniais impulsais modifikuoto boro silikato medžiagos atsaką į HF rūgštį statmenomis kryptimis (gilyn ir platyn). 21 pav. matoma vidutinė ėsdinimo spartos priklausomybė nuo krypties ir pluošto galios. Pastebėta, jog kitaip nei lydytam kvarce, BK7 stikle kanalai plinta ir į plotį, toliau už modifikuotos zonos ribų (21 pav.), kas patvirtina teiginį, jog šis stiklas netinka tūrinių darinių gamybai. Taip pat rasta, jog vidutinė ėsdinimo sparta gilyn, didėja daugiau nei į plotį, kuomet auga impulso energija. Šie duomenys leidžia sakyti, jog boro silikatinis stiklas galėtų pasitarnauti, kaip medžiaga tam tikriems paviršiniams dariniams gauti: tai galėtų būti mikrolėšiai, gardelės ar kanalai medžiagos paviršiuje.

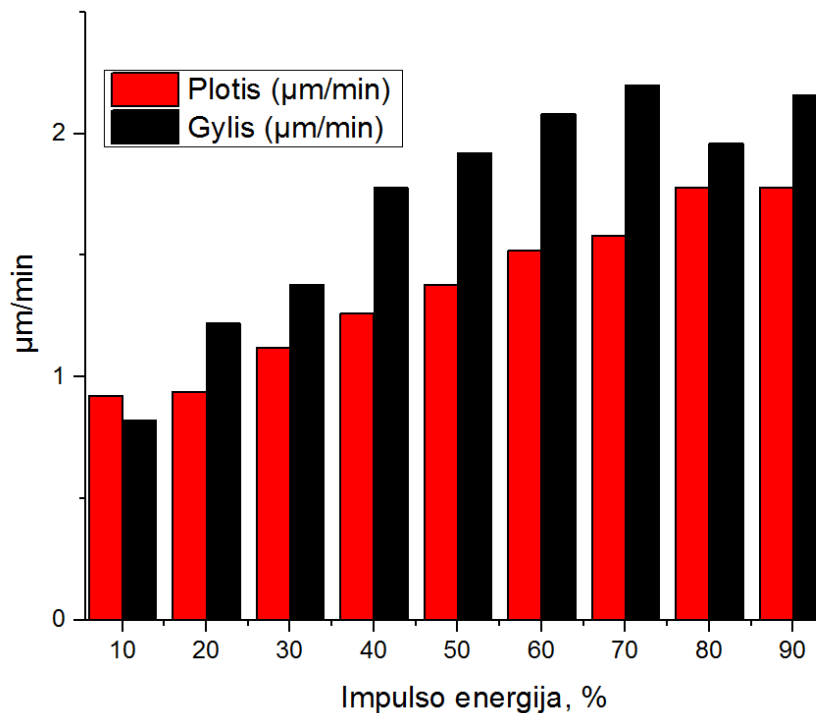
Kalcio-natrio silikatinis stiklas

Kadangi šį dielektriką daugiausiai sudaro silicio oksidas, egzistuoja galimybė, jog yra įmanomas selektyvus tam tikrų darinių pašalinimas rūgštimi. Ištyrus šią medžiagą nuodugniau pastebėta, jog šis plačiai paplitęs ir pigus stiklas taip pat, kaip ir boro silikatinis – netinka selektyviam 3D kanalų ėsdinimui (pav. 22). Tiesa, pagaminti ir išėsdinti paviršinius darinius, kuriuos vėliau galima panaudoti mikrofluidikoje, galima [36], [37].



22 pav. Pavaizduotas vizualinis pokytis po 10 ir po 50 minučių, natrio karbonatiniame stikle

Lyginant natrio karbonatinį stiklą su kitais aptartais stiklais, matyti, jog selektyvumas 3D kanalų ęsdinimui yra netgi mažesnis. Teisinga sakyti, jog selektyvus 3D kanalų ęsdinimas medžiagos tūryje yra neįmanomas arba labai ribotas. Lyginant paveikslus (21 pav. ir 23 pav.), matome jog natrio karbonatas yra labiau linkęs ęsdinti visomis kryptimis, nei BK7. Šiam dielektrikui mažesnę įtaką daro paveikti kanalai, kur savo ruožtu boro silikatiniame stikle modifikuota medžiaga ęsdinasi truputį daugiau nei nemonifikuota, ypač prie aukštesnių energijų. Tačiau naudojant dideles energijas vyksta stiprūs paviršiniai medžiagos sproginimai ir pašalinimai, pluošto persifokusavimas – figūros gaunamos netolygios ir tiesiog suskaldytos, išabliuotos. Taigi, realius taikymus gali riboti paviršins figūrų išsidarkymas. Pastebėtina, jog soda lime stiklas pasižymi greitesniu vidutiniu ęsdinimo greičiu, tai galima aiškinti chemine sudėtimi ir skirtinga deguonies molekulių koncentracija šiuose stikluose, ypač paveikus medžiagą femtosekundiniu pluoštu. Didesnės spartos faktas gali lemti, jog gaminant paviršinius darinius, tam tikrais atvejais galima rinktis natrio karbonatinį stiklą vietoje BK7.

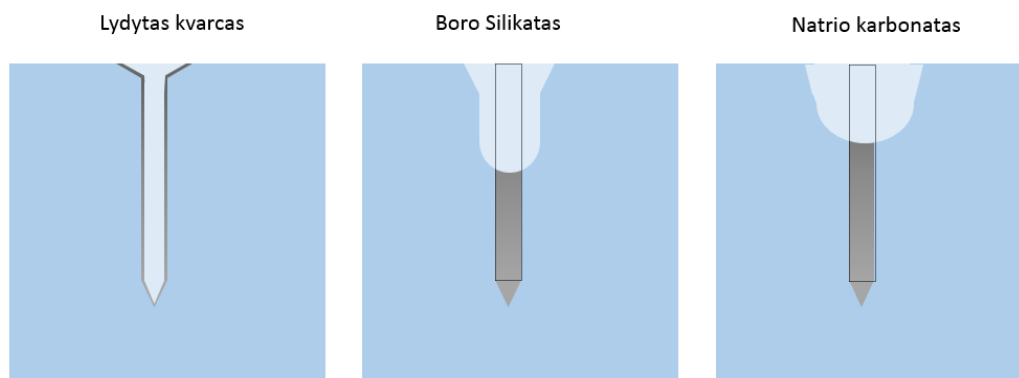


23 pav. Vidutinė kanalų ėsdinimo sparta esant skirtingiems įtėkiams

Tyrimų metu pastebėta, kad natrio karbonatiniame stikle tokių formų, kaip kanalai ar šulinėliai, viršutines dalis HF rūgštis labai greitai išėsdina. Vėliau medžiaga ėsdinasi beveik vienodai visomis kryptimis. Taip pat verta paminėti, jog toks modifikuotos medžiagos atsakas į ėsdinimą, leidžia ėsdinant natrio karbonatinį stiklą pakankamai ilgai gauti salyginai mažo šiurkštumo zonas. Paviršinių darinių dugno šiurkštumo ir bendros geometrijos formos ėsdinimo rezultatai pademonstruoti tolimesniuose skyriuose.

2.2.2 Paviršinių darinių ėsdinimo dinamika

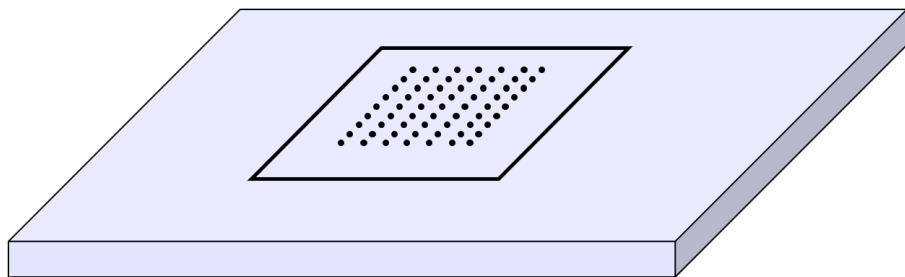
Praeitame skyrelyje aptartas selektyvumo tyrimas įvairiuose stikluose gali būti iliustruotas principiniu 24 paveikslėliu. Lydytas kvarcas pademonstravo geriausią selektyvumą: modifikuotos zonos buvo pašalinamos žymiai sparčiau nei nemonifikuotos. Tuo tarpu kiti stiklai nepasižymėjo selektyvumu ir modifikuotos zonos buvo tik „išvalomos“ ir vėliau ėsdinosi vienodu spartumu į visas puses. Tačiau tai nereiškia, jog šie stiklai yra visiškai netinkantys mikroapdirbimui lazeriu asistutu cheminiu ėsdinimu. Kaip tolimesniuose skyriuose pademonstruosime - visi išvardinti stiklai tinka paviršinių darinių gamybai



24 pav. Apibendrintas lazerine spinduliuote modifikuotų stiklų atsakas į ėsdinimą

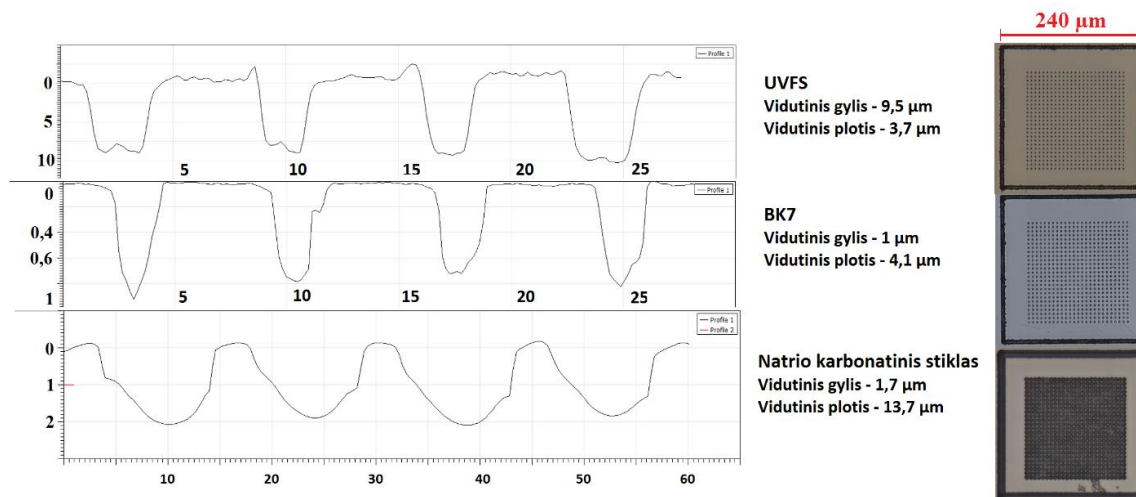
Išnagrinėjus selektyvumo tyrimo metu pastebėtas tendencijas ir stiklų atsaką į rūgštį, buvo galima atlikti tam tikrų pavienių paviršinių darinių gamybą. Šiame skyrelyje pademonstruosime proceso dinamikos rezultatus modifikuojant taškus medžiagos paviršiuje. Tęsiant selektyvumo tyrimų metu pradėtą metodiką ir modifikavus apdirbimo algoritmą buvo atliekami taškų masyvų tyrimai ėsdinant juos HF rūgštyje.

Kitaip nei ėsdinimo selektyvumo tyrime, šiuo atveju pluošto sąsmauka buvo fiksuotam aukštyje viso fabrikavimo metu ir kiekvienas taškas buvo paveikiamas 50-100 impulso serijos. Kintantys parametrai buvo tarpai tarp taškų (persiklojimas) ir impulso energija, kuri šiuo atveju buvo arti stiklo pramušimo slenksčio, tam jog būtų gautas 1 arba 2 modifikacijos tipas (25 pav.)



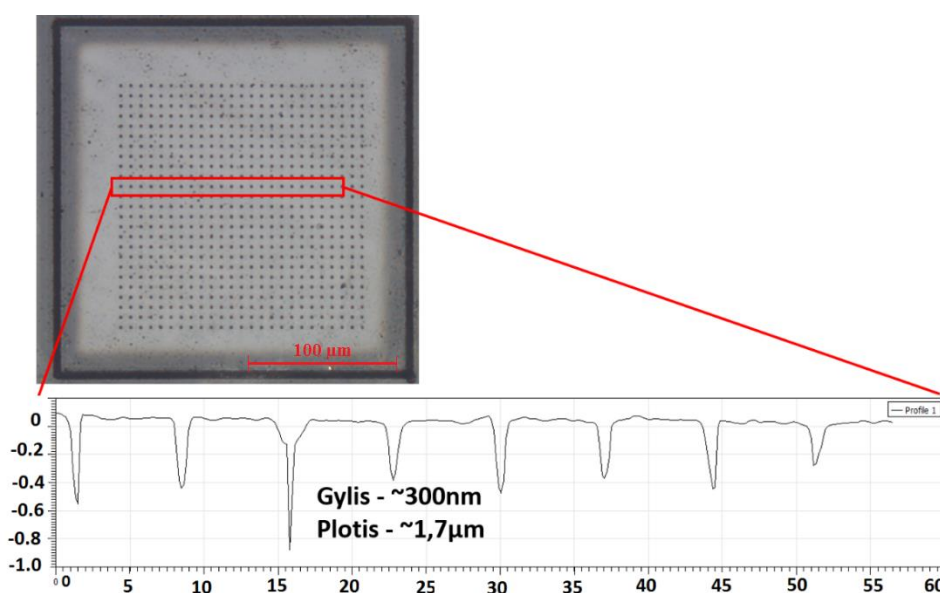
25 pav. Principinė kompiuterinio algoritmo schema

Šiame eksperimente naudojome energiją artimą šių dielektrikų pramušimo slenksčiui – $0,6\mu\text{J}$ ($7,9\text{ J/cm}^2$), objektyvą $\text{NA}=0,4$, su kuriuo gaunama pluošto dėmė ant bandinio paviršiaus yra apie $1,4\mu\text{m}$ diametro. Šis taškų masyvas buvo gaminamas ant trijų stiklų, vėliau įmerkiamas į HF rūgštį, ko pasėkoje gaunami paviršiniai dariniai, kurie pasirinkus optimalius proceso parametrus, iš principo galėtų leisti gaminti mikrolęšių masyvus ir gardeles tam tikriems bangų ilgiams. Ėsdinimas buvo vykdomas iki 45 min lydyto kvarco ir boro silikatinio stiklo atvejais. Natrio karbonatinis stiklas buvo ėsdinamas iki 10min, dėl savybės greitai reaguoti į ėsdinimą nmodifikuotose zonose.

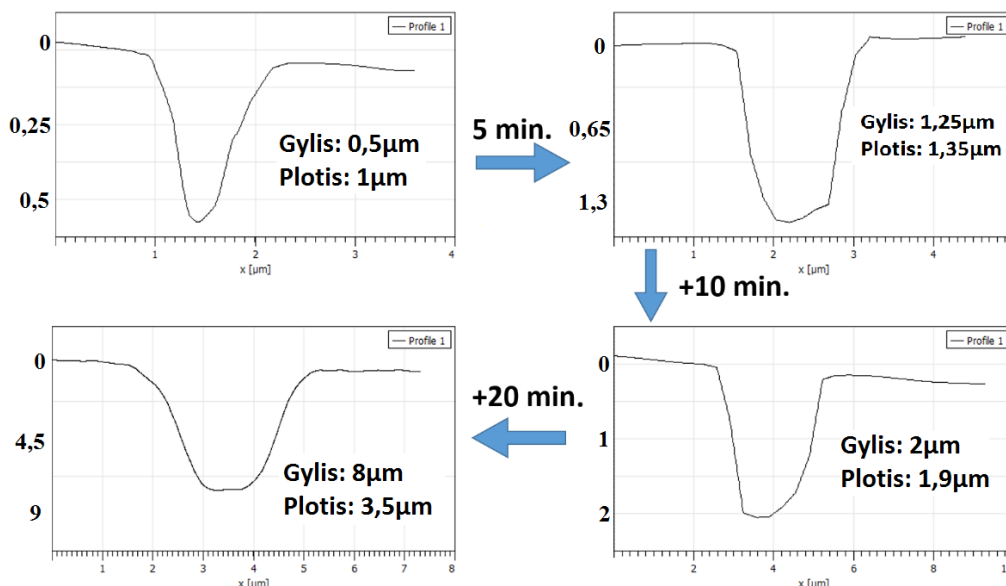


26 pav. Bendras po ęsdinimo gautas taškinių darinių skirtinguose stikluose vaizdas: profiliai (kairėje) ir nuotraukos (dešinėje)

Gauti rezultatai (26 pav.) sutampa su teoriniais samprotavimais, jog paviršiniai dariniai bus sąlyginai nedidelio gylio ir platūs kraterio viršuje dėl ęsdinimo poveikio. Lydytame kvarce gaunamos giliausios ir siauriausios įdubos, tai atitinka ir rezultatus gautus tiriant medžiagų selektyvumą ęsdinimui. Nors po pirminio modifikavimo paviršiuje matomas minimalus medžiagos pašalinimas ir dariniai kurių plotis mažesnis už pluošto diametrą (27 ir 28 pav.), giliau, medžiagos tūryje, dominuoja 1 ar 2 tipo modifikacija atsiradusi dėl pakartotinių impulsų į tą patį tašką, kurie galimai lemia nanogardelių susidarymą. Vėliau šios modifikuotos zonos yra selektyviai išęsdinamos – iš to seka didesnis figūrų gylis lyginant su kitais stiklais. Lydytas kvarcas galėtų pasitarnauti, kaip medžiaga kurioje galima realizuoti optines gardeles tam tikriems bangos ilgiams.

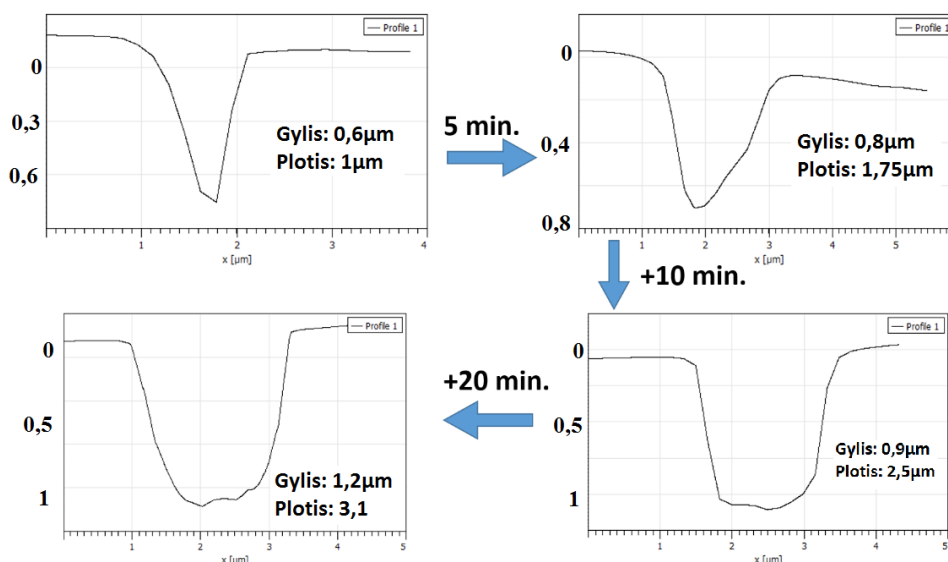


27 pav. Prieš ęsdinimą rūgštyje gautas taškinių darinių profilis bei nuotrauka (lydytas kvarcas, naudota energija – 0,6 μJ (7,9 J/cm²), 100 impulsų į vieną tašką)



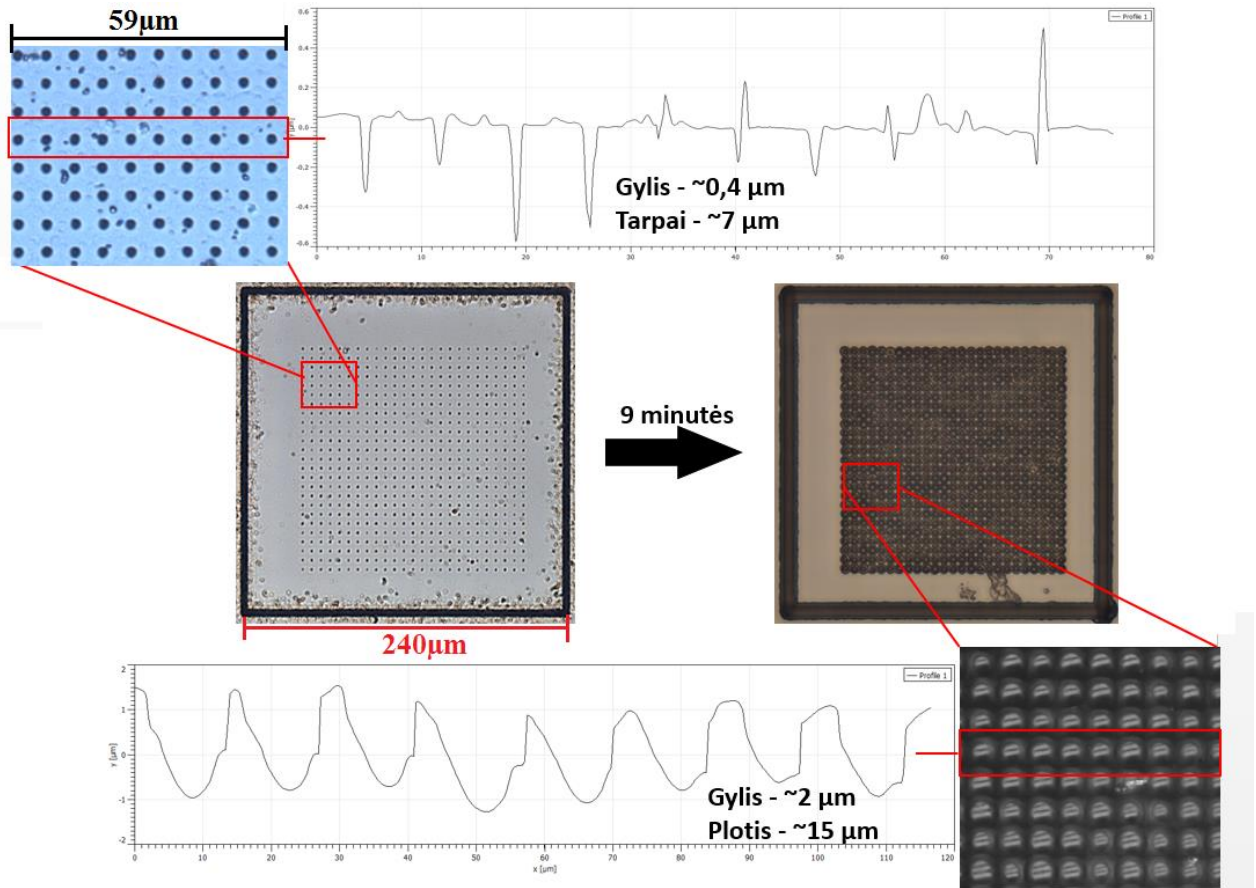
28 pav. Lydytam kvarce gautų darinių profiliai (einant pagal laikrodžio rodyklę) prieš ėsdinimą ir po 5, 15, 35 minučių. Impulso energija – $0,6 \mu\text{J}$ ($7,9 \text{ J/cm}^2$), 100 impulsų į tašką

Boro silikatinis stiklas, kaip ir lydytas kvarcas, prieš ir po ėsdinimo vizualiai atrodo gana panašiai į neėsdintą bandinį. Tačiau tai nėra visiškai tiesa – darinių plotis ir gylis po ėsdinimo padidėja 29 pav. Pagrindinis pastebėtinas skirtumas nuo lydyto kvarco yra daug mažesnis taškų gylis. Tai galima būtų paaiškinti, jog nesusidaro joki papildomi modifikacijos mechanizmai – pažeidžiamas tik medžiagos paviršius, kuris yra ėsdinimo metu išvalomas ir vėliau plinta tik nemonifikuotos medžiagos ėsdinimo sparta. Abu stiklai yra galimai taikytini mikrogardelių gamybai.



29 pav. Boro silikatiniam stikle gautų darinių profiliai (einant pagal laikrodžio rodyklę) prieš ėsdinimą, po 5, 15, 35 minučių. Impulso energija – $0,6 \mu\text{J}$ ($7,9 \text{ J/cm}^2$), 100 impulsų į tašką

Tiriant šių medžiagų atsaką į HF rūgštį natrio karbonatinis stiklas pasirodė, kaip mažiausiai tinkamas selektyviam ėsdinimui. Tačiau šis stiklas galėtų būti išnaudojamas sparčiai mikroleščių masyvų gamybai. Kaip galima pamatyti (30 pav.) tereikia 9 minučių, kad gautume 15 μm diametro įgaubtus lęšio formos darinius, kurių kreivumo spindulys būtų apie 13 μm . Šis metodas galėtų pasitarnauti, kaip alternatyva daugiau laiko ir techninių galimybių reikalaujantiems apdirbimo būdams [35], [37].



30 pav. Natrio karbonatiniame stikle prieš (viršuje) ir po (apačioje) 9 minučių ėsdinimo gautos nuotraukos ir profiliai. Rezultatai gauti naudojant 0,6 μJ (7,9 J/cm²) energiją

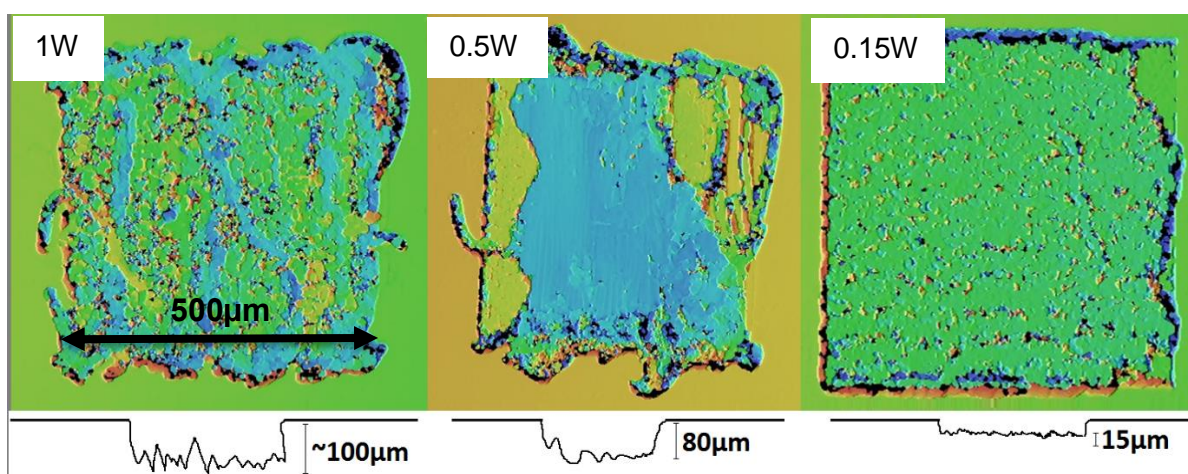
Kaip matyti 30 pav. Natrio karbonatinis stiklas paveiktuose taškuose yra kone tolygiai ėsdinamas į visas puses. Tai leidžia padengti visą norimą dielektriko paviršių įgaubų darinių tekstūra. Lazeriniai impulsai šiuo atveju suteikia pradinį plitimo tašką, kuris atsiranda lazerinės abliacijos metu, nors sumažinus impulso energiją tiek, kad nebūtų viršinamas pramušimo slenkstis pradinių taškų nepastebėta net po ėsdinimo.

2.2.3 Figūrų gamyba dielektriko paviršiuje

Ištirus diskrečių dielektrike modifikuotų taškų atsaką į ėsdinimą HF rūgštimi, buvo nustatyti proceso dinamikos ir gaunamų rezultatų dėsningumai esant skirtingiems lazeriniams parametrms. Sekantis žingsnis mūsų darbe – šias taškinių darinių žinias apjungti ir ištirti paviršinių figūrų gamybos galimybes naudojamuose stikluose. Šioje tyrimo dalyje siekėme ištirti paviršinių šulinių ir kitų panašių geometrinių darinių gamybos galimybes.

Pradiniame eksperimento etape buvo naudoti trys skirtingi lęšiai, kurių $NA=0.25$, 0.4 ir 0.62 . Pradinė galia buvo pasirinkta atsitiktinai, bet pakankamai nedidelė, kad nevyktų medžiagos (stiklo) lydymas ir garinimas, tik modifikacija. Spinduliuotė buvo sufokusuojama fiksuotame aukštyje ir nekito viso modifikavimo metu. Pluoštas buvo skirtingais greičiais transliuojamas linijomis, iš kurių buvo suformuojami kvadratai. Galia buvo keičiama $1 - 0.025$ W ribose, išlaikant tą patį įtėkį skirtingiems lęšiams. Modifikuojant kvadratinis darinius buvo keičiamas šiuos kvadratus užpildančių linijų tankis. Tarpai tarp linijų buvo $0,5 - 10$ μm ribose. Principinė naudoto pluošto transliacijos algoritmo schema pavaizduota 13 pav.

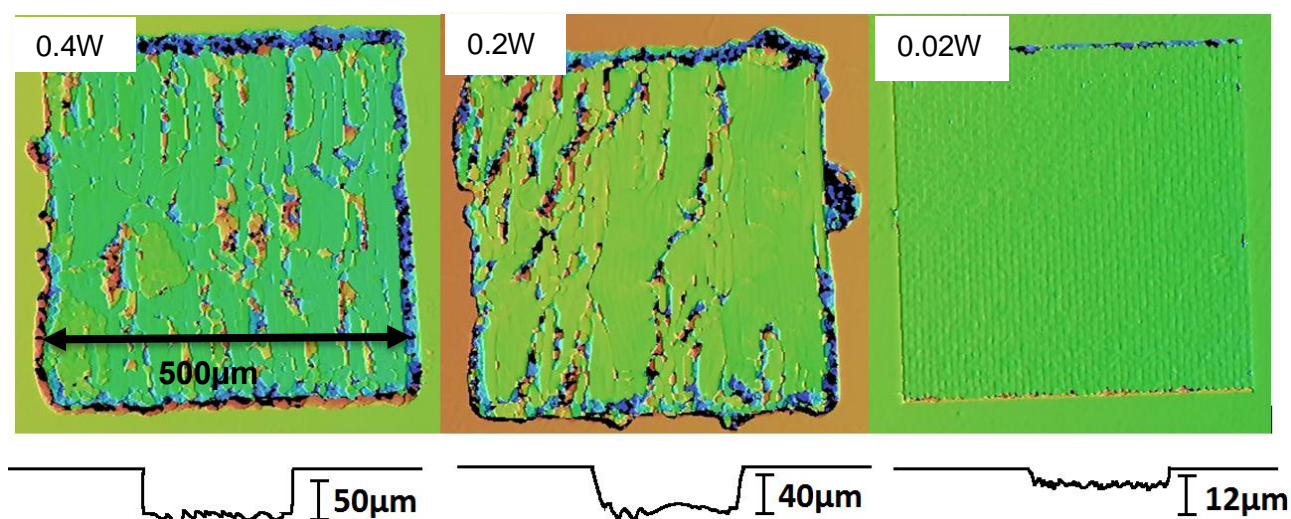
Bendram proceso dėsningumui nustatyti, kaip pirmas žingsnis šiame eksperimente, buvo vykdomas intensyvus natrio karbonato stiklo modifikavimas ir ėsdinimas HF rūgštimi, tam parenkant sąlyginai didelę galią ir lęšį, kurio $NA=0,25$. Šis stiklas buvo pasirinktas dėl savo prieinamumo ir pigumo, ko pasėkoje galima eksperimentinė laisvė – medžiaga nėra taupoma.



31 pav. Natrio karbonato stikle mikroapdirbimo metu gautų darinių nuotraukos (viršuje) ir paviršiaus profilis (apačioje): $NA=0,25$, 1 W (203 J/cm^2), $0,5$ W (101 J/cm^2), $0,15$ W (30 J/cm^2)

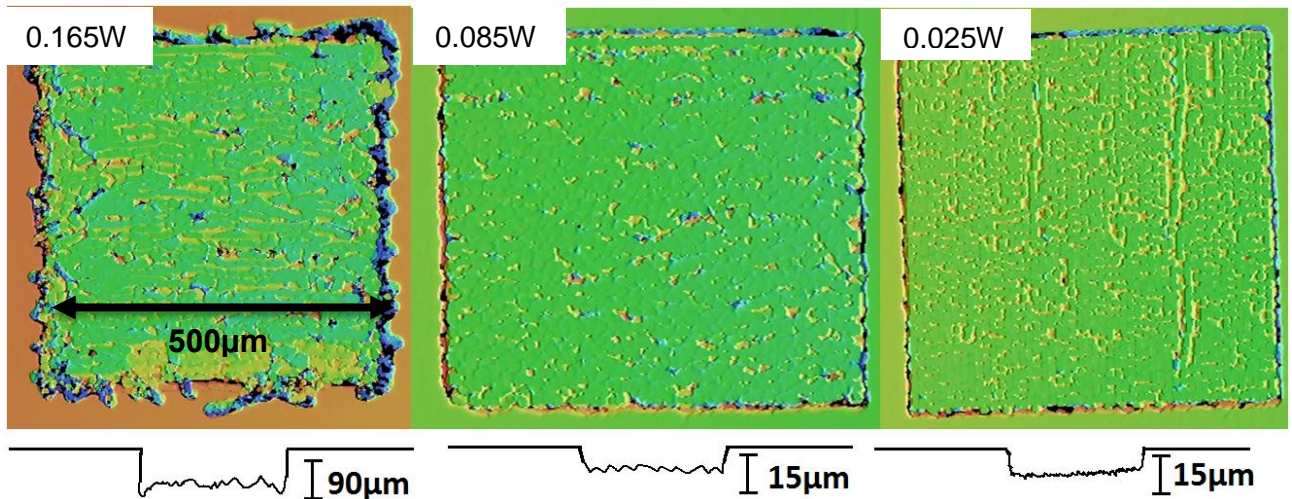
Gauti rezultatai pademonstravo, jog galima pasiekti >100 μm gylio išėsdintą produktą, vieno pravažiavimo metu ir ėsdinant bandinį 30 minučių. Dėl didelio įtėkio, medžiaga buvo pažeidžiama ir suskaldoma daugiau nei reikalaujama pagal pirminius, užduotus kompiuterinėje programoje, reikalavimus. Dėl didelio įtėkio stikle vyksta stiprūs mikrosprogimai/modifikacijos, ko pasėkoje

stikle atsiranda milimetriniai įtrūkiai, skilimo žymės. Iš principo, taip dielektrikas yra paruošiamas selektyviam ėsdinimui, bet dėl ėsdinimo metu atsiradusių didelių matmenų skilimų, milijtrūkių gaunamos figūros yra netolygios, išplitusios ir labai nelygiu paviršiumi. Matyti, kaip stipriai skiriasi ruošinio kokybė mažėjant galiui. Esant didžiausiam įtėkiui kvadratinė forma yra neišlaikoma, darinio gylis didelis – iki $120\mu\text{m}$, tačiau paviršius labai netolygus. Sumažinus galią per pusę matomas akivaizdus rezultatas. Forma darosi panaši į užduotą, o paviršius vietomis darosi gana lygus, o gylis pamažėja nedaug. Esant mažai galiui gaunama beveik kvadratinė forma ir sąlyginai lygus paviršius lyginant su dideliu įtėkiu 31 pav.



32 pav. Natrio karbonato stikle mikroapdirbimo metu gautų darinių nuotraukos (viršuje) ir principinis profilis (apačioje): $NA = 0,4$, galia (iš kairės į dešinę): $0,4\text{ W}$ (211 J/cm^2), $0,2\text{ W}$ (105 J/cm^2), $0,02\text{ W}$ ($10,5\text{ J/cm}^2$)

Antroje eksperimento dalyje naudojome lęšį, kurio $NA = 0,4$, o galia buvo keičiama nuo $0,4\text{ W}$ iki $0,02\text{ W}$. Sulyginus šiais parametrais gautus rezultatus su prieš tai aptartaisiais, matomas akivaizdus paviršiaus kokybės gerėjimas ir formų ryškėjimas. Figūrų gyliai gaunami daug mažesni, tačiau paviršiaus kokybė yra geresnė. Vis dar matomi netolygumai bei dideli mikroįtrūkiai, atsiradę dėl per didelio įtėkiu. Galima matyti, jog apdirbant sticlą mažu įtėkiu stebimas jau gana aukštos kokybės galutinis bandinys (32 paveikslėlis dešinėje). Svarbu pažymėti, jog egzistuoja problemos dėl pluošto suvedimo į tam tikrą tašką, kur pluošto intensyvumas yra didžiausias. Egzistuoja tam tikra sisteminė paklaida Z ašyje, dėl kurios galima gauti skirtingus rezultatus esant tiems patiems parametrams. Ypač šie skirtumai pasireiškia impulso energijoms esant arti medžiagos pažeidimo slenksčio: tinkamai sufokusavus pluoštą, gaunami puikūs eksperimento rezultatai, tačiau pakeitus sąsmaukos padėtį Z ašyje bandinys gali likti išvis nepažeistas.



33 pav. Natrio karbonato stiklo mikroapdirbimo metu gautų darinių nuotraukos (viršuje) ir paviršiaus profilis (apačioje): $NA = 0,62$, galia (iš kairės į dešinę): $0,165\text{ W}$ (232 J/cm^2), $0,085\text{ W}$ (119 J/cm^2), $0,025\text{ W}$ (35 J/cm^2).

Trečiasis, labiausiai pluoštą sufokusuojantis lęšis ($NA=0,6$) parodė geriausias rezultatus, ypač naudojant mažą galią (33 pav). Figūros gautos po ęsdinimo pasižymėjo nedideliu gyliu, bet gana patenkinamu paviršiaus lygumu. Kaip ir buvo spėjama prieš pradėdant eksperimentą – norint tiksliai apdirbti medžiagą yra reikalingas mažas įtėkis ir geras fokusavimas. Jeigu sulygintume lazerinį stiklo modifikavimą su mechaniniu atitikmeniu, tai būtų kaip trumpas ir staigus, bet silpnas smūgis plaktuku į stiklą – šiuo veiksmu norima gauti kontroliuojamą, neišplintantį, susitelkusį vienetiniame tūrio vienetė skilimą/trūkimą. Analogiškai naudojant itin trumpus impulsus, nedidelį įtėkį ir didelę skaitinę apertūrą pasiekama būtent tai – kontroliuojamas dielektriko modifikavimas.

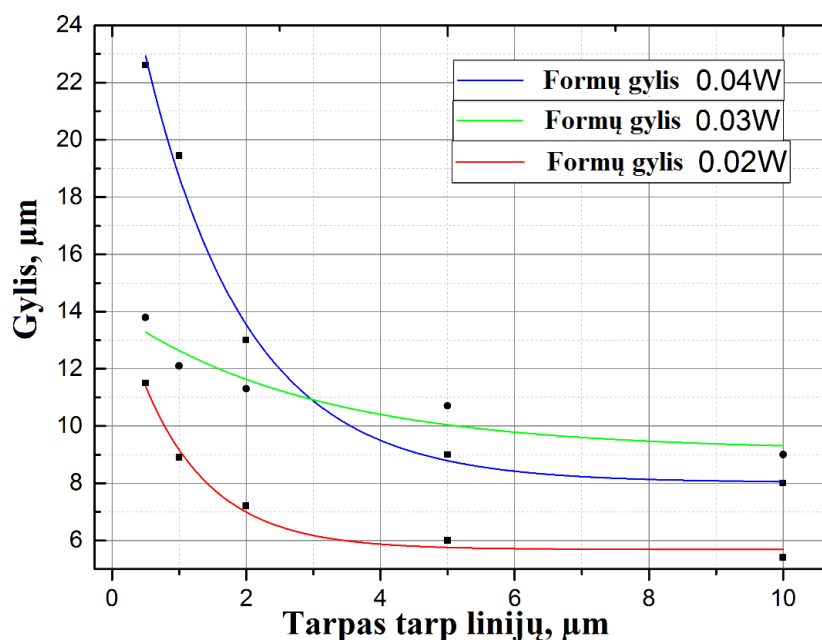
Taigi apžvelgus trečiuoju lęšiu gautus rezultatus, toliau pasirinkome dirbti su ($NA=0,65$) aukštos kokybės apochromatiniu objektyvu. Pjovimo greitis buvo pasirinktas, kaip konstanta – 1 mm/s , o įtėkis (galia) buvo kontroliuojama taip, jog vos viršytų pažeidimo slenkstį pasirinktam stikliniam dielektrikui, taip užtikrinant, jog po ęsdinimo bus pasiekiamas geriausias bandinio kokybės-formos santykis.

Aštrus fokusavimas leidžia modifikuoti medžiagą itin mažomis pirminėmis galiomis. To pasėkoje galimas tikslesnis ir labiau kontroliuojamas medžiagos pažeidimas. Iš aptartų matavimo rezultatų matyti, jog gerai fokusuojantis lęšis leidžia naudoti mažą įtėkį, kurio užtenka viršyti medžiagos pramušimo slenkstį, ko nepavyktų pasiekti, jei pluošto diametras būtų didesnis. Taigi kontroliuojamas mikroapdirbimas (stiklo modifikavimas) turi vykti vos virš medžiagos abliacijos slenksčio. Apibendrinant galima teigti, jog vienas iš receptas tūriniam dielektrikų mikroapdirbimui yra itin trumpi impulsai, aštriai fokusuojantis objektyvas ir maža galia.

Darinių gylio ir paviršiaus kokybės rezultatai

Nustačius pradinį šulinėlių gamybos parametrus, toliau buvo iškeltas tikslas ištirti šių negilių (vieno pravažiavimo) darinių gylio priklausomybę nuo abliacijos linijų persiklojimo ir ėsdinimo trukmės. Taip pat išmatuoti gaunamų figūrų dugno paviršiaus kokybę. Stiklų apdirbimui naudotas objektyvas, kurio $NA=0,65$, mažas įtėkis, fiksuotas pjūvio greitis ir fiksuota ėsdinimo trukmė. Šiuo atveju kontroliuojami parametrai yra tarpas tarp linijų, galia (13 pav.) Vieno pravažiavimo metodas nekeičiant pluošto sąsmaukos aukščio leidžia greitai ištirti vieno abliacijos sluoksnio šulinėlių dugno kokybę. Gauti rezultatai vėliau pasitarnauja, kaip kokybės rodiklis/etalonas, kuomet yra gaminamos gilos figūros.

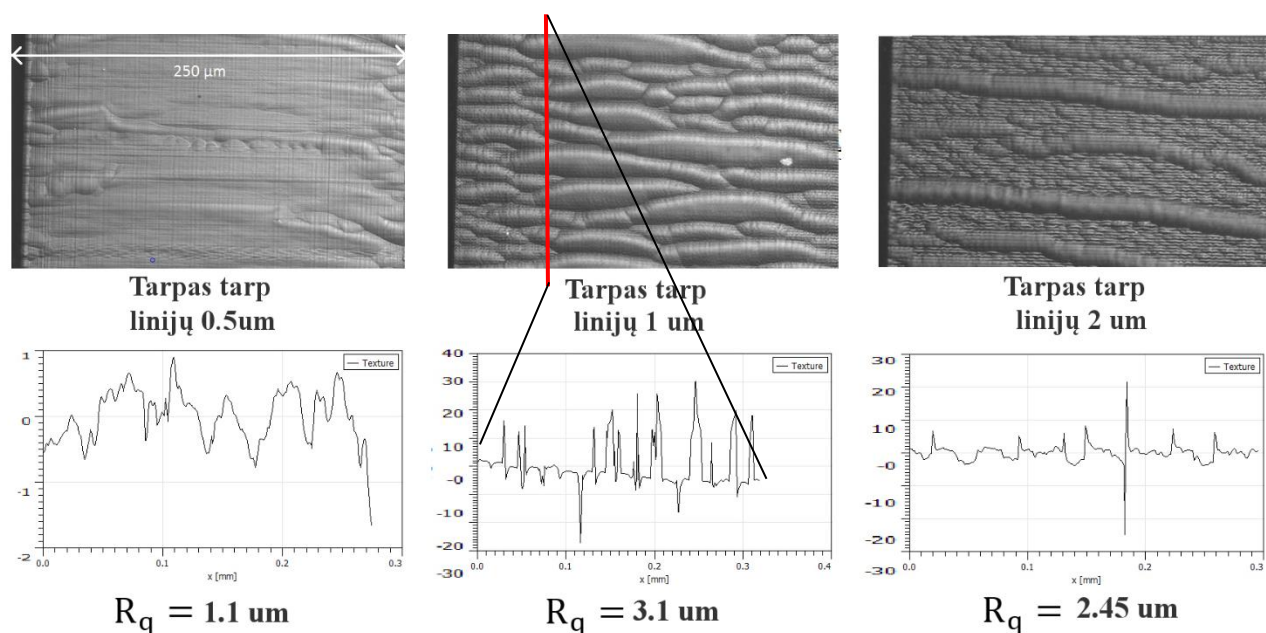
Gauti rezultatai rodo, jog figūrų gylis priklauso tiek nuo galios, tiek nuo linijų tarpų (34 pav). Tai galima paaiškinti susidariusių stiklo įtrūkių tankiu. Esant mažesniai tarpui tarp linijų medžiaga suskaldoma tankiau, ko pasėkoje hidrofluoridinė rūgštis turi galimybę lengviau įsiskverbti ir išėsdinti daugiau medžiagos. Esant dideliui linijų tankiui ir aukštesnei galiai galima pasirinkti trumpesnę ėsdinimo laiką ir gauti panašius darinių gylio rezultatus, kaip naudojant mažesnę galią. Tačiau to negalima pasiekti naudojant mažą galią ir bandinį ėsdinant ilgiau. Taip yra dėl to, jog ėsdinimo metu paveikiamas ir nmodifikuotas stiklo sluoksnis, o tai lemia bendro gylio mažėjimą.



34 pav.: Formų gylio natrio karbonato stikle priklausomybė nuo linijų tankio ir galios, atitinkami įtėkiai: 56 J/cm^2 , 42 J/cm^2 , 25 J/cm^2

Matome, jog gylio priklausomybė nuo tarpo tarp linijų beveik atitinka eksponentinį mažėjimą. Geriausi rezultatai pasiekiami esant mažam tarpui tarp linijų ($0,5 \mu\text{m}$), deja didėjant linijų tankiui

stipriai didėja laikas, reikalingas stiklo modifikacijai. Taigi norint geriausių rezultatų, reiktų rinktis mažiausią įtekį ir didžiausią linijų tankį. Norint greito, bet vis dar kokybiško proceso, patartina rinktis mažesnę linijų tankį ir vidutinį įtekį. Žinoma, viskas remiasi į norimą figūrų gylį.

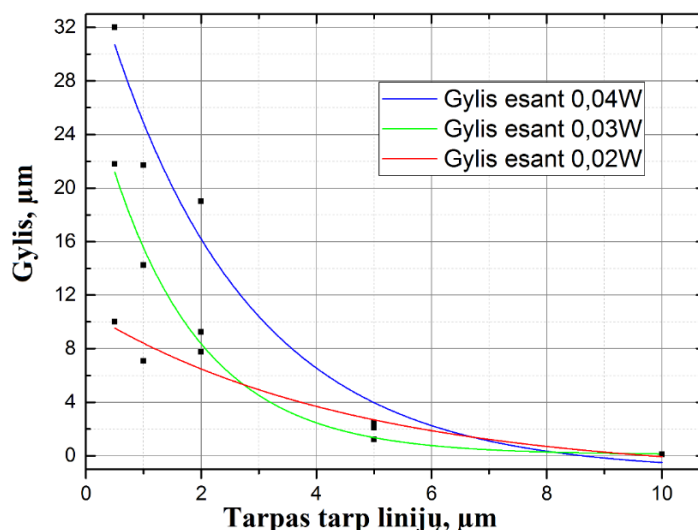


35 pav. Natrio karbonatinio stiklo paviršiaus morfologija (nuotraukos viršuje) ir paviršiaus šiurkštumas gautas profilometru (apačioje), kur R_q – kvadratinis vidurkis, o raudona linija žymi profilio matavimo imtį. Duomenys gauti naudojant 1 mm/s pluošto greitį, 0.03 W galią (42 J/cm^2), keičiant tik tarpą tarp linijų

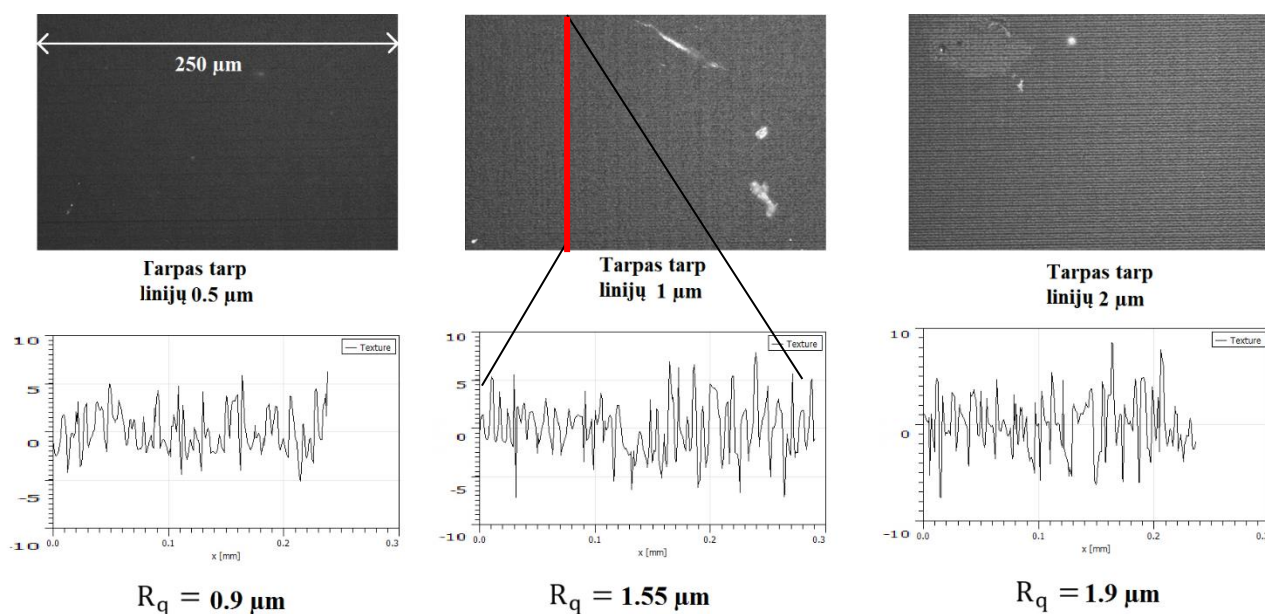
Natrio karbonatinis stiklas, lyginant su kitais dviem stiklo tipais, pademonstravo vidutinį atsparumą ėsdinimui. Paviršiaus kokybė po ėsdinimo buvo gana lygi, tačiau nehomogeniška (35 pav.) Tai būtų galima paaiškinti prasta medžiagos kokybe: medžiaga yra nevienalytiška, pagamintas stiklas turi nereikalingų priemaišų, oro burbulų. Nors žvelgiant į paviršiaus profilį matyti jo netolygumai, bendras užfiksuotas šiurkštumas buvo sąlyginai mažas.

Lydyto kvarco stiklas pasižymėjo panašiomis savybėmis kaip ir natrio karbonatinis stiklas. Ši medžiaga dar labiau atspindėjo tiesioginę priklausomybę nuo keičiamųjų parametrų (36 pav.) Kitaip nei natrio karbonatinis stiklas, lydytas kvarcas pasižymėjo didesne vidine kokybe, ko pasėkoje gauti paviršiai buvo homogeniški ir lygūs (37 pav.) Įdomu pastebėti, jog vidutinis šiurkštumas taip pat buvo mažesnis nei pirmojo stiklo atveju. Lydyto kvarco atveju ėsdinimo sparta gilyn (kanalo gylis didėjimas) buvo didžiausia ($\sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$), o pačios figūros turėjo tikslias formas: nepastebėta jokių artefaktų, nereikalingų išplitimų. Ši medžiaga puikiai tinka struktūrų kūrimui jos tūryje naudojant lazerinį modifikavimą asistuatą cheminiu ėsdinimu. Pastebėtina, jog esant dideliame atstumui tarp linijų, gaunamas paskiras paviršiaus modifikavimas – regimos atskiros išėsdintos linijos, ko pasėkoje

net plika akimi matomas difrakcinės gardelės efektas: vartant bandinį tam tikrais kampais, atspindėta/praėjusi šviesa keičia savo spalvą.



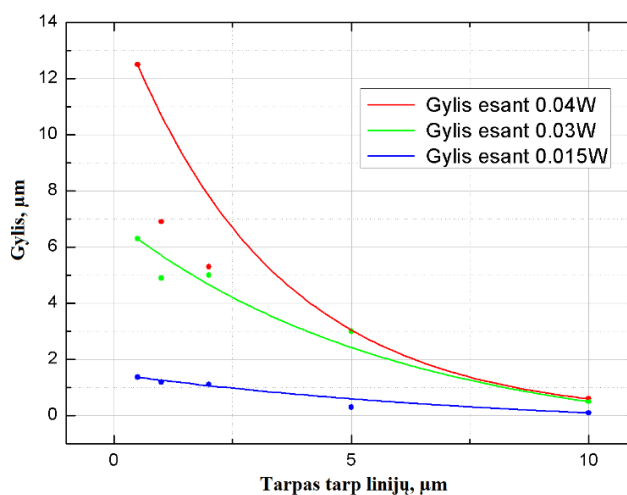
36 pav. Formų gylis lydyto kvarco stikle priklausomybė nuo linijų tankio ir galios, atitinkami įtėkiai: 56 J/cm^2 , 42 J/cm^2 , 25 J/cm^2



37 pav. Lydyto kvarco stiklo paviršiaus morfologija (nuotraukos viršuje) ir paviršiaus šiurkštumas gautas profilometru (apačioje), kur R_q – kvadratinis vidurkis, o raudona linija žymi profilio matavimo imtį. Duomenys gauti naudojant 1 mm/s pluošto greitį, 0.03 W galią (42 J/cm^2), keičiant tik tarpą tarp linijų

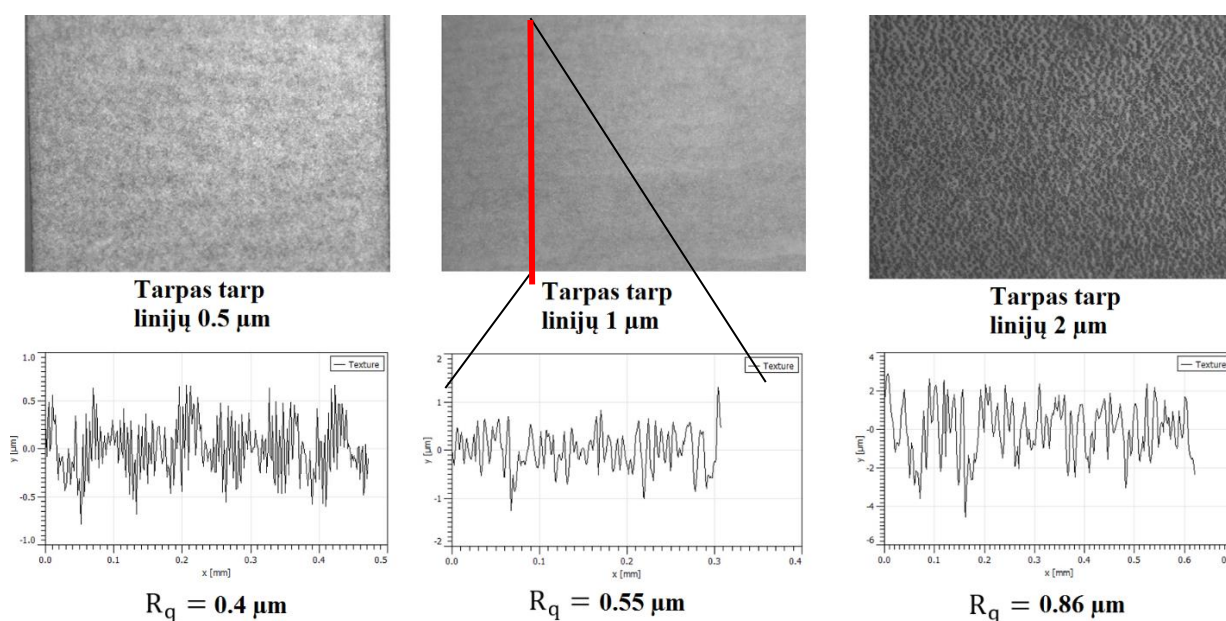
Trečiasis eksperimente naudotas stiklas buvo Al_2O_3 – safyras. Tai yra itin kietas amorfinis darinys, pritaikomas situacijose, kuriose reikalingas didelis atsparumas trinčiams. Šios medžiagos kietumą galima pastebėti šiame eksperimente (38pav. ir 39pav.) Safyras pasižymėjo itin tiksliais formų linijomis, mažiausiu paviršiaus šiurkštumu, bet ir mažiausiu formų gyliu. Safyras yra sudėtinga

medžiaga lazeriniam apdirbimui. Esant didesnei galiai yra tikimybė suskaldyti šį stiklą, ypač sufokusavus pluoštą į medžiagos tūrį. Reikalingi platesni tyrimai, norint išsiaiškinti ar įmanomas tūrinis kanalų ęsdinimas safyro stikle. Taip pat tiriant šią medžiaga pastebėta, jog jos paviršių galima modifikuoti itin mažomis galiomis, esant mažam tarpui tarp linijų.



38 pav. Formų gylis safyro stikle priklausomybė nuo linijų tankio ir galios, atitinkami įtėkiai: 56 J/cm², 42 J/cm², 25 J/cm²

Didėjant linijų tarpams stebime, jog HF rūgštis nepilnai išęsdina modifikuotą paviršių. Taigi pavienių linijų ęsdinimas, kitaip nei lydytam kvarce, gali būti sudėtingas arba ne toks švarus – dėl reikalaujamos didesnės galios.



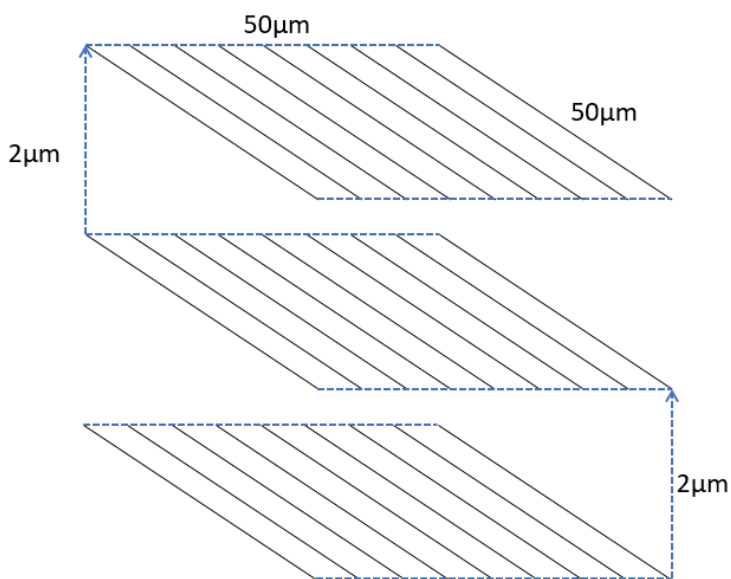
39 pav. Safyro paviršiaus morfologija (nuotraukos viršuje) ir paviršiaus šiurkštumas gautas profilometru (apačioje), kur R_q – kvadratinis vidurkis, o raudona linija žymi profilio matavimo imtį. Duomenys gauti naudojant 1 mm/s pluošto greitį, 0.03 W galią (42 J/cm²), keičiant tik tarpą tarp linijų

Trumpai apibendrinant gautus duomenis galime pastebėti, jog stiklo modifikavime asistuojame cheminio ėsdinimo, rezultatai beveik tiesiogiai priklauso nuo keičiamų parametrų. Esant didesnei galiai gaunami gilesni dariniai, o didinant linijų tankį gaunamas kokybiškesnis ir gilesnis darinys. Priešingai, mažinant linijų tankį pradeda matyti konkrečių linijų kontūrus darinio dugne. Tai tik parodo, koks stiprus įrankis yra cheminis ėsdinimas – užtenka vieno pravažiavimo norint išėsdinti liniją. Tai leidžia gauti trimačius takus stiklo tūryje.

2.2.4 Šulinėlių fabrikavimas medžiagos tūryje

Mikrofluidiniuose tyrimuose dažnai pasitaikanti forma – kubas. Aukšta šio darinio kokybė (sienelių šiurkštumas, užduotų formų išlaikymas) leidžia panaudoti šias formas, kaip indus tam tikriems biologiniams, mechanikos ar skysčių tyrimams. Norint gauti geros kokybės darinius, reikia tinkamo algoritmo bei lazerinių parametrų. Šiame eksperimente tiriamas paviršinių šulinėlių gamybos galimybes.

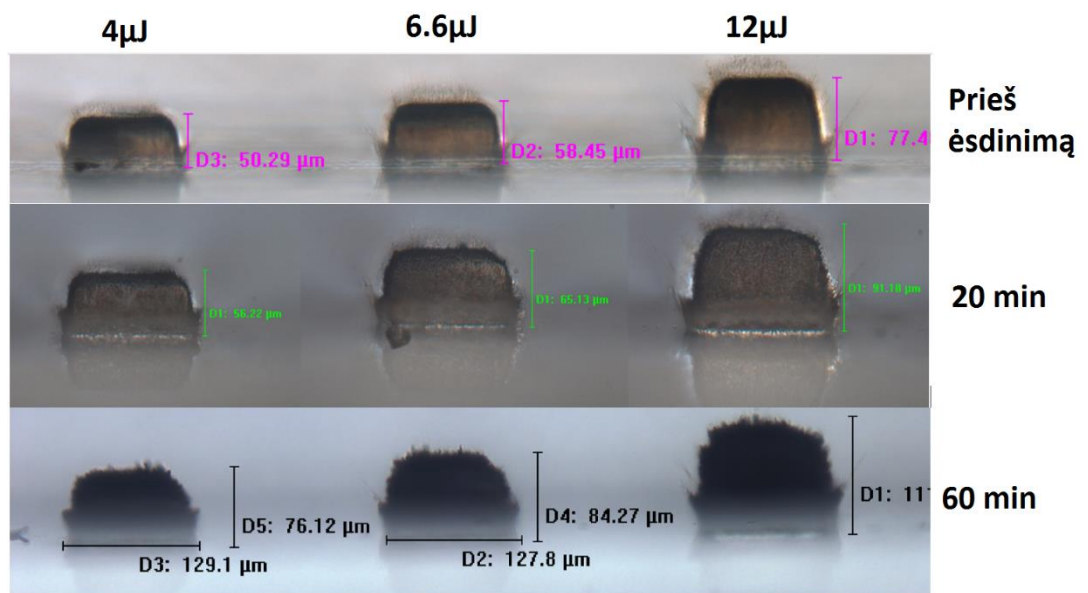
Atsižvelgus į rezultatus aptartus praeitame skyriuje, buvo iškelta užduotis pagaminti gilius darinius stiklo paviršiuje. Principinė tyrimo schema išliko, kaip ir pavaizduota 12 paveiksle, pridodant atitinkamą Z ašies pokytį kiekvienam naujam kvadrato formavimui, ko pasėkoje gaunami kubai medžiagos tūryje (44 pav.) Tyrimai buvo atlikti visuose trijuose stikluose naudojant vienodus lazerio parametrus: pasikartojimo dažnis – 25kHz; staliuko judėjimo greitis – 1 mm/s; objektyvas – NA=0,42; Pagrindinis kintamasis parametras buvo impulso energija 0.6 – 12 μJ , kur 0,6 μJ atitinka 10% atenuatoriaus praleidžiamą spinduliuotės dalį, o 12 μJ – 100% lazerio spinduliuojamos energijos. Ėsdinimas vyko 10-110 min, 5% HF rūgštyje. Rezultatai buvo apdorojami optiniu mikroskopu ir profilometru.



40 pav. Principinis šulinėlių gamybos algoritmas, sukurtas SCA programa. Nurodyti realūs eksperimente naudoti dydžiai, mastėlis padidintas

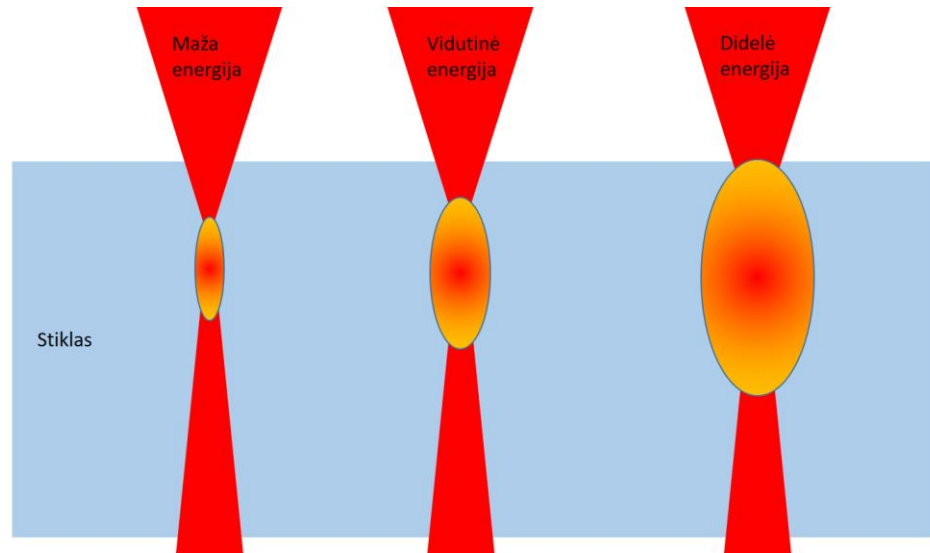
Lydytas kvarcas

Eksperimentas buvo vykdomas kiek kitaip nei praeitame skyriuje ieškant optimalių parametru: figūros buvo kuriamos NA=0.4 objektyvu ir iš viršutinės stiklo pusės, o pačios figūros buvo pradamos skenuoti medžiagos tūryje ir palaipsniui einant link paviršiaus. Mikroskopu atliekant vizualinę patikrą prieš ėsdinimą pastebėta, jog šulinių, gautų skirtingomis impulsų energijomis, gylis skiriasi, nors fabrikavimo algoritmas ir kiti sisteminiai parametrai visoms figūroms buvo vienodi (45 pav).



41 pav. Proceso dinamika lydytam kvarce. Kintantys parametrai: impulso energija (iš kairės į dešinę didėja) ir ėsdinimo laikas, atitinkami įtėkiai: 423 J/cm², 232 J/cm², 141 J/cm²

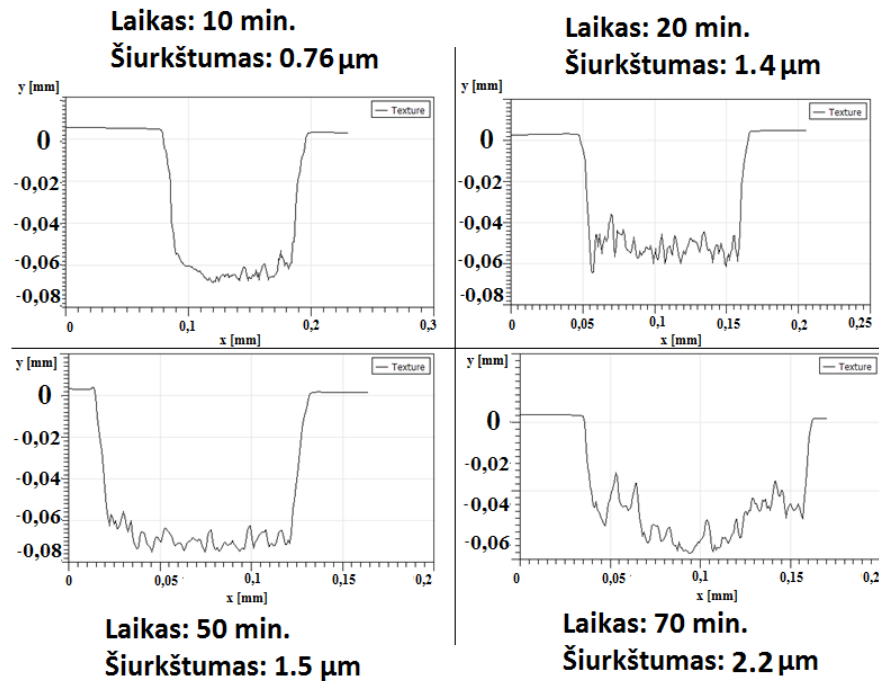
Šis fenomenas galėtų būti paaiškinamas, tuo jog gilesniuose sluoksniuose didesnės energijos spinduliuotė vis dar sugeba inicijuoti daugiafotonę sugertį ir generuoti Kuloninius sprogamus, žinoma gilesniuose sluoksniuose didėja aberacijų įtaka, kas lemia mažesnę bendrą įtėkį. Taip pat, didėjant pluošto energijai sąsmaukos centre paveiktas tūris didėja, o to principinė schema pavaizduota 42 pav. Dėl mikroprogimų atsirandantys tūriniai medžiagos įtempiai ir išabliuoti paviršiniai medžiagos sluoksniai sukurtas pluoštą nukreipiantį paviršių (sferiniai dariniai), gali lemti pluošto persifokusavimą (paveiksle 41 matomos išsikišę šakos). Taigi tūrinio modifikavimo (prieš ėsdinimą) kokybė priklauso nuo ne tik nuo lazerio parametru, bet ir pačios medžiagos.



42 pav. Pluošto sąsmauka dielektriko viduje esant skirtingoms spinduliuotės energijoms

Lydytam kvarce šuliniai buvo gaunami labiau trapecijos nei užduoto kubo formos (41 paveikslas). Praktiškai, nepriklausomai nuo naudotos galios, visos šulinėlių sienelės buvo viršutinėje dalyje labiau išplitę, nei tūrinėje medžiagos dalyje. Tai koreliuoja su praeituose skyriuose aptartomis mintimis, jog pluoštas geba geriau susifokusuoti ir taip atiduoti daugiau energijos paviršiniams sluoksniams, lyginant juos su giliais sluoksniais. Taip pat nereiktų pamiršti, jog medžiagos paviršius turi mažesnę pažeidimo slenkstį, lyginant su tūrine pažeidimo riba. Tai pateisintų ir šoninė vizualinė šių darinių inspekcija: didžiausios darinys yra gautas naudojant didžiausią energiją (impulso energija - $12\mu\text{J}$), jis taip pat ir giliausias, bet tuo pačiu turi ir labiausiai smailėjantį dugną. Žinoma šis formos pokytis yra (dėl trumpo ėsdinimo laiko tik sąlyginai) įtakotas ir elementaraus fakto, jog paviršinės modifikacijos ilgiau sąveikauja su HF rūgštimi lyginant su apatiniais sluoksniais - trapecijos forma yra kone neišvengiama.

Teorinėje dalyje (1.1.2 skyriuje) jau minėtas pluošto persifokusavimas matomas paveiksle 41 (pirma dalis), kur tam tikros modifikacijos gijos matomos išsikišusios iš pagrindinės figūros. Ėsdinant šios modifikuotos gijos „pašiaušia“ paviršių, taip sukurdamos netolygus ir šiurkštaus dugno efektą. Lyginant vieno pravažiavimo šulinėlius, tokių aštrių pluošto netolygumo/sklaidos modifikacijų nebuvo pastebėta. Tai galima būtų pagrįsti medžiagos perekspozavimu. Parinkus tam tikrus spinduliuotės ir algoritmo parametrus, potencialiai galima išvengti tokio ryškaus formų dugno šiurkštumo.

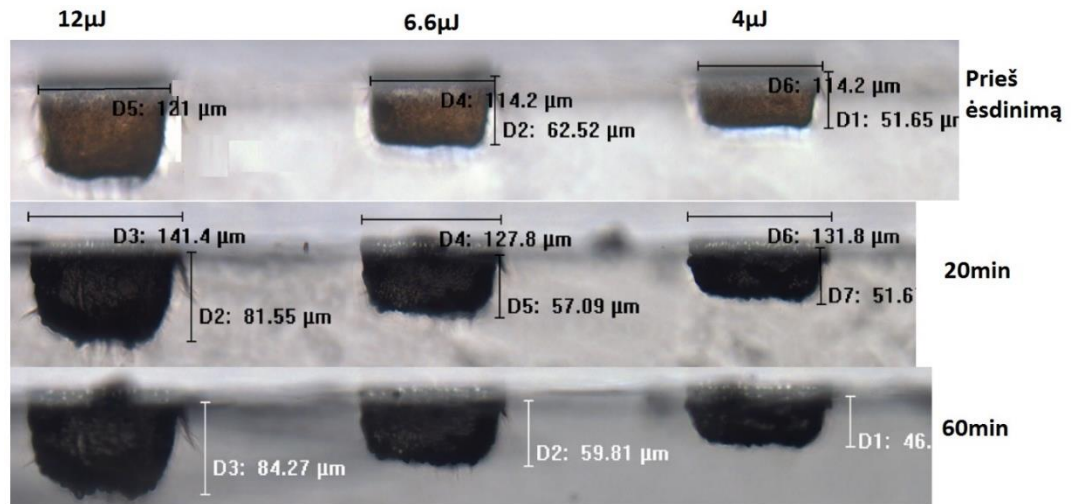


43 pav. Profilometru gauto lydyto kvarco šulinėlio profiliai, po skirtingų ėsdinimo trukmių

Matuojant šių šulinėlių profilius (43 pav), pastebėtas vidutinio šiurkštumo didėjimas (iki $\sim 1.5\mu\text{m}$), salygotas ilgesnės ėsdinimo trukmės. Tai koreliuoja su vizualiai matomu vaizdu – šulinių dugno šiurkštumo atsiradimu, kurį galima aiškinti su išsklaidyto pluošto paveikta medžiaga, kuri vėliau yra selektyviai ėsdinama. Tokių tūrinių darinių sienelės gaunamos gana stačios, ir jų polinkio kampas priklauso nuo parinktų lazerio parametrų ir programa užduodamos formos. Išvengti paviršiaus šiurkštinimosi galima naudojant mažesnę energiją, tačiau sumažėja ir gylis kuriame galima modifikuoti medžiagą.

Boro Silikatinis Stiklas

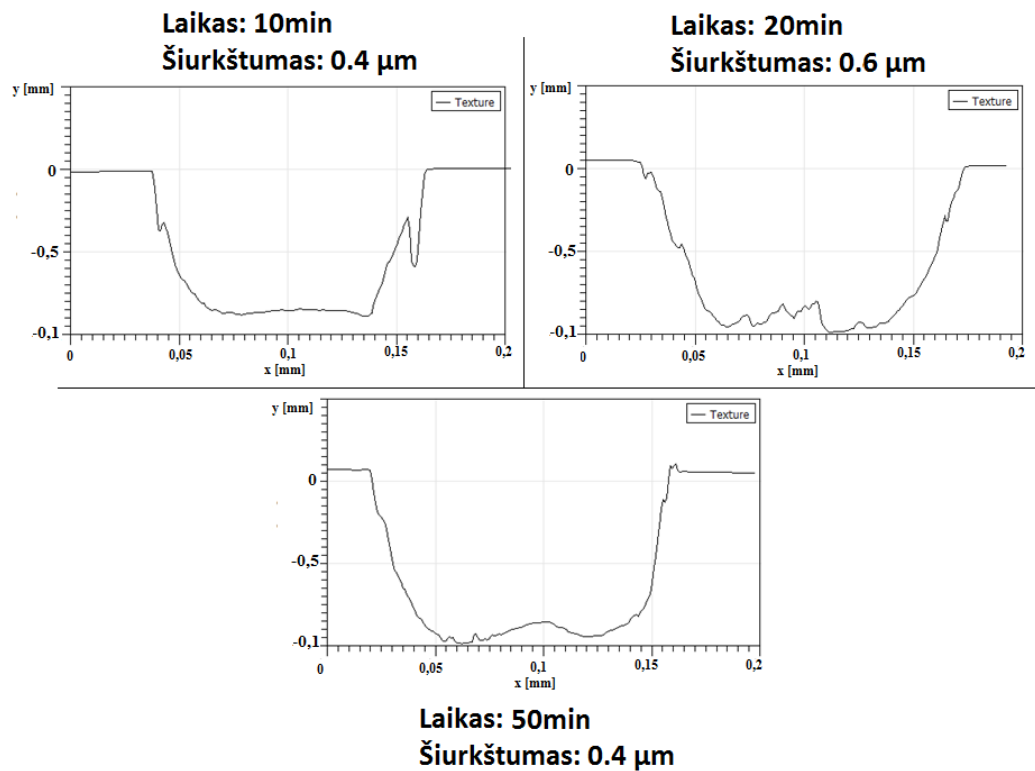
Sekantis žingsnis – BK7 stiklo modifikacija ir ėsdinimas vienodais parametrais ir sąlygomis, kaip ir lydyto kvarco atveju. Iš pat pradžių pastebimas mažesnis pluošto gijų (persifokusavimo) paliktos žymės, dariniai yra mažiau lygesni ir netgi vizualiai švaresni, nei lydyto kvarco atveju, kas išties yra gana įdomu, žinant, jog lydytas kvarcas turėtų demonstruoti geresnius rezultatus.



44 pav. Proceso dinamika boro silikatiniam stiklo. Kintantys parametrai: galia (iš kairės į dešinę mažėja) ir ęsdinimo laikas, atitinkami įtėkiai: 423 J/cm^2 , 232 J/cm^2 , 141 J/cm^2

Tinkamai parinkus parametrus šis stiklas gali būti panaudojamas paviršinių darinių gamybai. BK7 tinka mirkolėšių masyvų gamyboje [33], ar kitų paviršinių darinių, kuriems gaminti tinka homogeniškas ęsdinimasis. Paveikslo 40 nuotraukose matomi šulinėliai nepasižymi griežtomis linijomis, kokios buvo užduotos programiškai, tačiau optimizuojant parametrus, manoma, jog yra galima pasiekti tam tikro lygio selektyvumą ir kontrastą. Dėl homogeniško (izotropiško) atsako į HF rūgšties ęsdinimą, dariniai gaunami suapvalėjusiais kampais ir gana ženkliai plintančiu paviršiniu kraterio diametru. Iš principo, šių darinių dinamikai nusakyti, galima naudoti duomenis gautus tiriant selektyvumą ir ęsdinimo greitį.

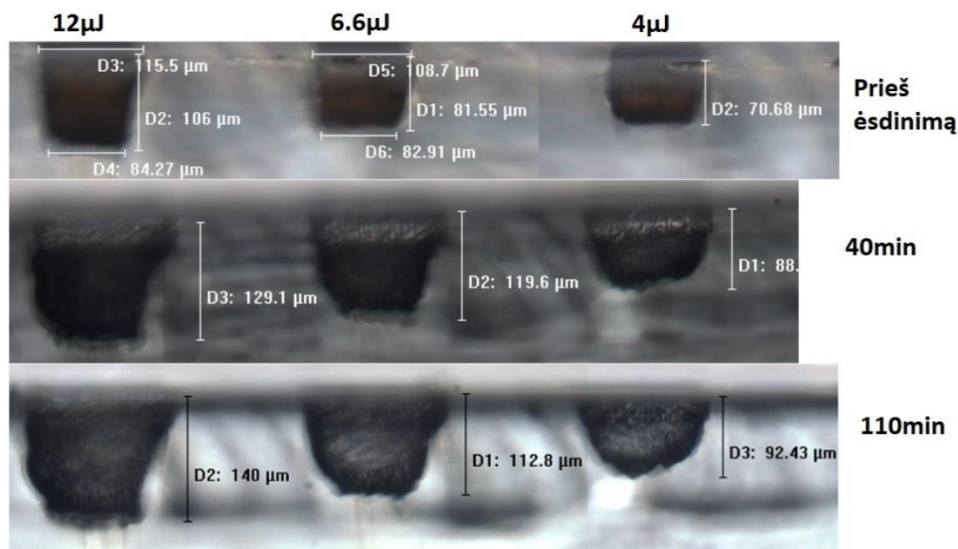
Apžvelgiant šių šulinėlių dugno kokybę profilometru (45 paveikslas), galima įžvelgti, jog vidutinis šiurkštumas yra geresnis už lydyto kvarco daugiau nei du kart. Pagrindinė to priežastis galimai yra mažesnis pluošto persifokusavimas ir mažesnis mikroįtrūkių skaičius. Boro silikatas yra gerokai mažiau selektyviai ęsdinamas, tačiau jis pradžioje išvalo, o vėliau kiek greičiau (aptarta praeitame skyriuje) ęsdina paveiktas zonas, lyginant su nepaveiktomis. Galima sakyti, jog ęsdinimas šiuo atveju veikia, kaip dalinis paviršiaus poliravimas. Dėl šios priežasties paviršiaus šiurkštumas gaunamas gana geras, bet darinių sienelės yra gana gulsčios lyginant su lydyto kvarco bandiniais.



45 pav. Profilometru gauto BK7 šulinėlio profiliai, po skirtingų ęsdinimo trukmių

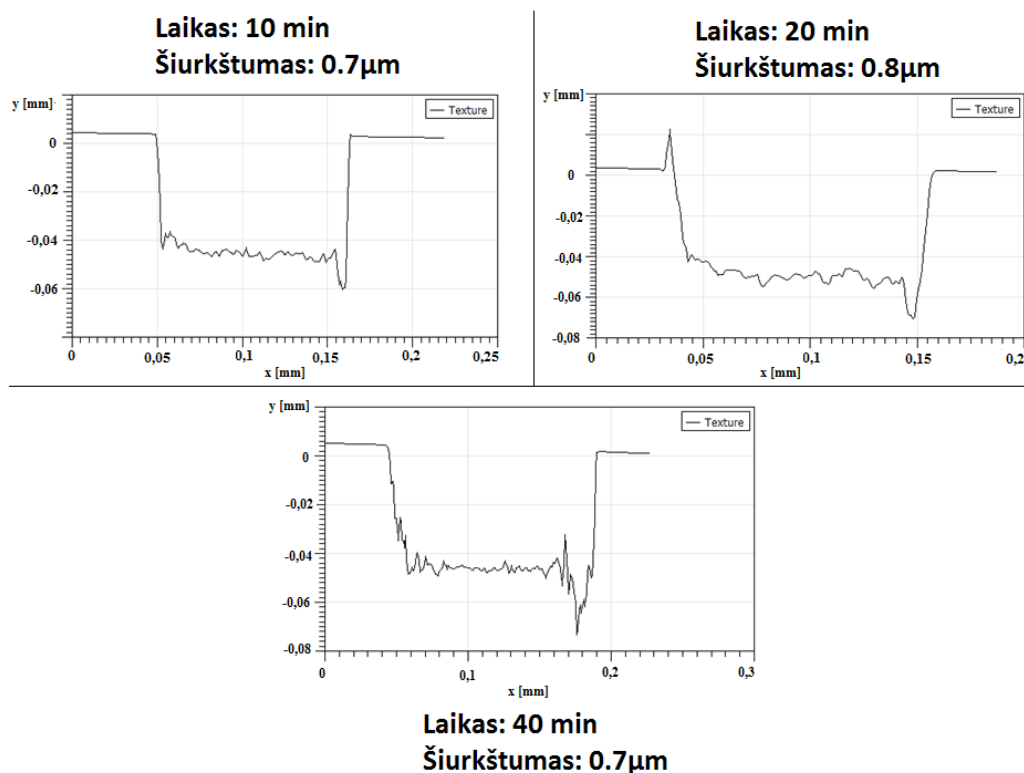
Natrio silikatinis stiklas

Prasčiausi rezultatai gaunami modifikuojant zonas natrio stikle. Kaip ir parodyta ęsdinimo selektyvumo tyrimo metu, šis stiklas ęsdinasi beveik vienodai į visas puses, nepriklausomai nuo modifikavimo zonos ribų. Iš principo ši medžiaga neatrodo tinkama fabrikuoti tūrines figūras, kurios būtų ir gilos ir turėtų stačius kampus. Dėl mažo selektyvumo nėra įmanoma sukurti figūras, kurios nebūtų išplitę arčiau medžiagos paviršiaus, ir ženkliai siauresnės giliau medžiagoje. Kaip matyti 46 pav. (viršutinė dalis), prieš ęsdinimą modifikuotos zonos yra ženkliai aiškesnių, apibręžtų formų, lyginant su tomis pačiomis figūromis po 70 minučių ęsdinimo. Tiesa, keičiant algoritmą (tūrinį linijų tankį; modifikavimo greitį;) ar objektyvą, galimai būtų pasiekti geresni pradiniai rezultatai prieš ęsdinimą, tačiau tai mažai įtakotų galutinį išvalytą produktą.



46 pav. Proceso dinamika boro silikatiniame stikle. Kintantys parametrai: galia (iš kairės į dešinę mažėja) ir ęsdinimo laikas, atitinkami įtėkiai: 423 J/cm^2 , 232 J/cm^2 , 141 J/cm^2

Tiriant šių darinių susidarymo procesą (46 pav.) galima pastebėti, jog kaip ir minėta, ęsdinimas vyksta visomis kryptimis ir lazerinio modifikavimo įtaka yra mažiausia iš šių trijų stiklų. Dėl šio tolygaus ęsdinimosi, figūrų gylis auga lėčiau nei su kitais stiklais, taip yra dėl to jog ęsdinasi ir pati medžiaga. Darinių dugno vidutinis šiurkštumas yra netgi geresnis už lydyto kvarco. Tai gali lemti, jog šioje medžiagoje praktiškai nevyksta selektyvus ęsdinimas, taigi šiurkštumą nulemia pačios medžiagos gamybos kokybė, priemaišos ir vidiniai įtempiai (47 pav).



47 pav. Natrio karbonate gautų šulinių profilio rodmenys

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- 1) Darbe buvo tirtas lazeriu indukuotų paviršinių modifikacijų skirtinguose stikluose selektyvumas cheminiam ėsdinimui 5 % fluoro rūgštyje. Nustatyta, jog didžiausią selektyvumą turi modifikacijos indukuotos lydytame kvarce ($>1:20$), kai tuo tarpu boro silikato ir natrio karbonato stikluose selektyvumas yra atitinkamai ($>1:1.85$) ir ($>1:1.4$). Remiantis literūros šaltiniais bei atsižvelgus į apdirbimo energetinius parametrus galima teigti, kad lydytame kvarce formavosi chemiškai neatsparios modifikacijos (nanogardelės), ko pasėkoje buvo pasiektas aukštas selektyvumas. Menkas selektyvumas kituose tirtuose stikluose rodo, jog chemiškai neatsparios modifikacijos tokiuose stikluose tikriausiai nesiformuoja.
- 2) Visais atvejais cheminis ėsdinimas ženkliai koreguoja lazeriu išabliuotos zonos kokybę. Lydytas kvarcas yra sparčiausiai ėsdinamas tik modifikuotose zonose. Boro silikato ir natrio karbonato stikluose indukuotų modifikacijų selektyvumas galimai nulemiamas mikroįtrūkių atsiradimo, dėl ko rūgštis patenka į modifikuotą zoną ir ją tik išvalo. Paviršiaus šiurkštumas gali būti pagerinamas iki $\leq 1\mu\text{m}$.
- 3) Šis metodas leidžia visų stiklų paviršiuose formuoti sąlyginai galias įpjovas (mikrobazineis), kurių gylis $\leq 50\mu\text{m}$ ir dugno šiurkštumas $< 2\mu\text{m}$. Šio proceso rezultatai tiesiogiai koreliuoja su sistemos parametrais: didėjant impulso energijai, gaunamos gilesnės formos, tačiau lydytam kvarce pasireiškia persifokusavimas ir tai, dėl gero ėsdinimo selektyvumo, lemia paviršiaus šiurkštumo didėjimą. Boro silikato ir natrio karbonato stikluose didelė energija sukelia mikroįtrūkius, kuriuos sąlyginai galima kontroliuoti cheminiu ėsdinimu, taip pasiekiant patenkinamą paviršiaus šiurkštumo lygį.
- 4) Pademonstruota, jog natrio karbonato stikluose mažas selektyvumas leidžia formuoti tvarkingus, reguliarius, įgaubtos formos ($15\mu\text{m}$ pločio ir $2\mu\text{m}$ gylio) mikro darinius, kurie potencialiai galėtų būti naudojami, kaip mikrometriniai lęšiai.
- 5) Tiriant parametrų įtaką apdirbimo rezultatams parodyta, jog esant mažai impulso energijai ($0,6\mu\text{J}$) ir didžiausiam transliacijos linijų tankiui (0.5 linijos per μm) visuose stikluose gaunami dariniai yra negilūs, tačiau tolygiausi ir mažiausiai šiurkštūs. Keičiant ėsdinimo trukmę galima valdyti paviršiaus šiurkštumą $0,5-2\mu\text{m}$ ribose. Optimalūs gylio ir kokybės rezultatai lydytam kvarce gaunami naudojant energiją ($< 2\mu\text{J}$) ir didelį pravažiavimų skaičių, tuo tarpu boro silikato ir natrio karbonato stikluose norint suformuoti pakankamus pažeidimus (mikroįtrūkius) reikalinga didesnė impulso energija ($6-7\mu\text{J}$) ir mažesnis linijų tankis.

Bibliografija

- [1] M. R. Kasaai, V. Kacham, F. Theberge, and S. L. Chin, "The interaction of femtosecond and nanosecond laser pulses with the surface of glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 319, no. 1–2, pp. 129–135, 2003.
- [2] K. Sugioka and Y. Cheng, "Femtosecond laser processing for optofluidic fabrication," *Lab Chip*, vol. 12, pp. 3576–3589, 2012.
- [3] M. Hörstmann-Jungemann, J. Gottmann, and M. Keggenhoff, "3D-microstructuring of sapphire using fs-laser irradiation and selective etching," *J. Laser Micro Nanoeng.*, vol. 5, no. 2, pp. 145–149, Jun. 2010.
- [4] S. M. Eaton, G. Cerullo, and R. Osellame, "Femtosecond laser micromachining," *Photonic Microfluid. Devices Transparent Mater.*, vol. 123, no. 8, pp. 3–18, 2012.
- [5] Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado, "Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching," *Opt. Express*, vol. 12, no. 10, p. 2120, 2004.
- [6] J. M. Nagarah and D. a Wagenaar, "Ultradeep fused silica glass etching with an HF-resistant photosensitive resist for optical imaging applications," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 3, p. 35011, Mar. 2012.
- [7] A. Ozkan, L. R. Migliore, C. M. Dunskey, and M. W. Phaneuf, "Glass processing using microsecond, nanosecond and femtosecond pulsed lasers," in *Proc. SPIE 5063, Fourth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 108*, 2003, vol. 5063, no. 1, pp. 108–112.
- [8] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, a. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Optical ablation by high-power short-pulse lasers," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, no. 2, p. 459, 1996.
- [9] U. Eppelt, S. Russ, C. Hartmann, M. Sun, C. Siebert, and W. Schulz, "Diagnostic and simulation of ps-laser glass cutting," *Proc. ICALEO*, pp. 835–844, 2012.
- [10] K. Itoh, W. Watanabe, S. Nolte, and C. B. Schaffer, "Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials," *MRS Bull.*, vol. 31, no. 8, pp. 620–625, 2006.
- [11] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, and A. Hilt, "Formaldehyde," *Ullmann's Encycl. iIndustrial Chem.*, vol. 15, pp. 735–768, 2012.
- [12] P. Ayotte, M. Hébert, and P. Marchand, "Why is hydrofluoric acid a weak acid?," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 18, p. 184501, 2005.
- [13] Y. Kondo, T. Suzuki, H. Inouye, K. Miura, T. Mitsuyu, and K. Hirao, "Three-dimensional microscopic crystallization in photosensitive glass by femtosecond laser pulses at nonresonant wavelength," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 37, no. 1 PART A/B, pp. L94–L96, Jan. 1998.
- [14] A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii, "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 5, pp. 277–279, Mar. 2001.
- [15] G. A. C. M. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 23, pp. 6261–6273, 1993.
- [16] W. J. Hamer and T.-C. Wu, "The activity coefficients of hydrofluoric acid in water from 0 to 35 °C," *J. Res. Notional Bur. Stand. -A. Physi cs Che mistry*, vol. 74, no. 6.

- [17] T. K. Aboud, L. Stoch, and M. Sroda, "Quartz crystallization in soda-lime-silica glass," *Opt. Appl.*, vol. 35, no. 4, pp. 829–836, 2005.
- [18] M. Rubin, "Optical properties of soda lime silica glasses," *Sol. Energy Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 275–288, 1985.
- [19] D. A. N. Ieto, J. U. A. Rines, G. E. M. O. Connor, M. A. T. Eresa, and F. L. Rias, "Single-pulse laser ablation threshold of borosilicate, fused silica, sapphire, and soda-lime glass for pulse widths of 500 fs, 10 ps, 20 ns," *Appl. Opt.*, vol. 54, no. 29, pp. 8596–8601, 2015.
- [20] R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz, "Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature," *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 33, p. 8118, 2007.
- [21] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica. I," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 5, no. 2, pp. 123–175, 1970.
- [22] B. H. W. S. De Jong, R. G. C. Beerkens, and P. A. van Nijnatten, "Glass," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [23] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, no. 10, p. 1205, Oct. 1965.
- [24] V. Pishchik, L. A. Lytvynov, and E. R. Dobrovinskaya, *Sapphire*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [25] R. Kündig, C. Bühler, and H. Surbeck, "Aluminium oxide (corundum, emery, sapphire/ruby)," Zurich, 2015.
- [26] K. Davis, "Material review: alumina (Al₂O₃).," *Sch. Dr. Stud. Eur. Union J.*, pp. 109–114, 2010.
- [27] M. Germany, "110 years BK7 – Optical glass type with long tradition and ongoing progress," vol. 8550, pp. 1–12, 2012.
- [28] R. C. Bradt and R. L. Martens, "Shattering glass cookware," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 91, no. 7, 2012.
- [29] "N-BK7 glass | BK7 Optical Bor-Crown glass." [Online]. Available: <https://www.pgo-online.com/intl/katalog/BK7.html>. [Accessed: 22-Apr-2017].
- [30] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, V. R. Bhardwaj, and P. B. Corkum, "Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching," *Appl. Phys. A-Materials Sci. & Process.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 47–61, 2006.
- [31] A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii, "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 5, pp. 277–279, 2001.
- [32] F. Venturini, M. Sansotera, R. M. Vazquez, R. Osellame, G. Cerullo, and W. Navarrini, "Micromanufacturing in fused silica via femtosecond laser irradiation followed by gas-phase chemical etching," *Micromachines*, vol. 3, no. 4, pp. 604–614, 2012.
- [33] F. Chen, Z. Deng, Q. Yang, H. Bian, G. Du, J. Si, and X. Hou, "Rapid fabrication of a large-area close-packed quasi-periodic microlens array on BK7 glass," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 3, pp. 606–9, 2014.
- [34] T. Delgado, D. Nieto, and M. T. Flores-Arias, "Fabrication of microlens arrays on soda-lime glass using a laser direct-write technique and a thermal treatment assisted by a CO₂ laser," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 73, pp. 1–6, 2015.

- [35] D. Nieto, J. Arines, C. Gomez-Reino, G. M. O'Connor, and M. T. Flores-Arias, "Fabrication and characterization of microlens arrays on soda-lime glass using a combination of laser direct-write and thermal reflow techniques," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, 2011.
- [36] S. Butkus, D. Paipulas, R. Sirutkaitis, E. Gaižauskas, and V. Sirutkaitis, "Rapid Cutting and drilling of transparent materials via femtosecond laser filamentation," *JLMN -Journal Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 9, no. 3, 2014.
- [37] D. Nieto, T. Delgado, and M. T. Flores-Arias, "Fabrication of microchannels on soda-lime glass substrates with a Nd:YVO4 laser," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 63, pp. 11–18, 2014.

Tomas Puodžiūnas

ĮVAIRIŲ STIKLŲ MIKROAPDIRBIMAS LAZERIU ASISTUOTU CHEMINIU ĖSDINIMU

Santrauka

Lazerinis mikroapdirbimas naudojant femtosekundinę spinduliuotę yra universalus įrankis įvairių skaidrių terpių paviršiniam ir tūriniam modifikavimui. Femtosekundinis abliacijos mechanizmas suteikia galimybę modifikuoti norimą dielektriko tūrio zoną beveik be jokio šilumos išplitimo. Šios zonos dėl savo pakitusių cheminių savybių gali būti selektyviai išėsdinamos rūgštis tirpale. Tai leidžia pagaminti tiksliai apibrėžtus, aukštos kokybės mikrometrinius darinius medžiagos paviršiuje ir tūryje. Lazerinio modifikavimo bei cheminio ėsdinimo kombinavimas suteikia galimybę gaminti trijų dimensijų mikrokanalus ar paviršinius darinius, skirtas integruotiems optiniams ar mikrofluidiniams prietaisams.

Šiame darbe pademonstruojami ir aptariami įvairių stiklų mikroapdirbimo lazeriu asistuoju cheminiu ėsdinimu rezultatai, fizikiniai mechanizmai. Eksperimentinėje šio darbo dalyje pristatome įvairių stiklų ėsdinimo dinamiką, pademonstruojame skirtingų stiklų ėsdinimo selektyvumo lygius. Taip pat apžvelgiame darinių paviršiaus kokybę, bei šiurkštumą po skirtingos trukmės ėsdinimo sesijų. Galiausiai pademonstruojame paviršinių darinių mikrofabrikavimo galimybes lydyto kvarco, boro silikato ir natrio karbonato stikluose.

Eksperimentiniai rezultatai parodė, jog ėsdinant modifikuotas medžiagas geriausias selektyvumas gaunamas lydytam kvarce ($>1:20$), tuo tarpu boro silikatinis ir natrio stiklai atitinkamai $>1:1.85$ ir $>1:1.4$. Visų tirtų medžiagų ėsdinimo sparta yra panaši ir kinta $1-2 \mu\text{m}/\text{min}$ ribose.

Tiriant parametrų įtaką apdirbimo rezultatams parodyta, jog geriausi rezultatai yra gaunami naudojant mažą įtėkį ($7,9 \text{ J}/\text{cm}^2$) ir didelio NA objektyvą. Geriausias darinio paviršiaus šiurkštumas pademonstruotas safyro stikle, linijų periodui esant $0.5 \mu\text{m}$. Buvo pastebėta, jog gaminant šulinėlių tipo darinius, svarbu teisingai kontroliuoti įtėkį, kitaip dariniai neišlaiko užduotų formų ir turi prastą paviršiaus kokybę.

Tomas Puodžiūnas

MICROFABRICATION OF VARIOUS GLASSES WITH ASSISTED CHEMICAL ETCHING

Summary

Laser microfabrication with femtosecond laser is the universal tool for surface and volume modification of dielectric transparent materials, such as glasses. Femtosecond ablation mechanism provides us the possibility of modifying material with a minimal spread of the heat affected zone. Due to changes in chemical properties these zones can be selectively etched with an aqueous acid, such as Hydrofluoric acid. This combined technique allows us to make high quality, micro sized formations in the volume of the glass materials. Laser assisted chemical etching display excellent results when used to create 3D microchannel inside of the dielectric materials. As well as various geometric forms on the surface of different glasses.

In this work, we demonstrate and discuss our experimental results and physical mechanisms of microfabrication of various glasses with laser assisted chemical etching. Within this research, we introduce etching dynamics of various glasses, as well as etching selectiveness for each of the dielectric materials. Later we introduce the manufactured forms and their surface quality and roughness after different etching durations. Finally, we demonstrate various surface formations in the fused silica, borosilicate and soda lime glasses.

Overall the experimental results have shown that when etched with 5% HF acid fused silica exhibits selective etching ratio of more than $>1:20$, whereas BK7 and Soda lime glasses have shown to reach $>1:1.85$ and $>1:1.4$ respectively. All of the investigated laser modified materials etching ratios are similar and are in the range of $1-2\mu\text{m}/\text{min}$.

During the microfabrications of various surface figures it was confirmed that the best results are reached when using low fluencies and high NA optics. Best surface roughness was achieved sapphire glass when using $0,5\ \mu\text{m}$ gap between the scanning lines. It was noticed that when creating deeper, well-type formations, it is important to correctly control the fluency, otherwise the formations do not keep the required forms and exhibit poor surface quality. On the other hand it was showed that formations can reach $>120\mu\text{m}$ depth and still show acceptable levels of quality.