



Het vormgeven van glas met chemische etstechnieken

G.A.C.M. Spierings

Door de voortgaande miniaturisatie in de elektronische en optische industrie zijn ook voor glas technieken beschikbaar gekomen waarmee dit materiaal op micrometerschaal vormgegeven kan worden. Op dit gebied biedt het etsen van glas – dit is het verwijderen van materiaal via een chemische reactie – een aantal interessante mogelijkheden.

In dit artikel worden drie etstechnieken beschreven: nat-chemisch etsen in fluorwaterstofzuur; plasmaetsen en etsen van fotogevoelig glas. Deze methoden worden toegepast in combinatie met fotolithografische technieken. Verder wordt ingegaan op de resultaten die met deze etstechnieken kunnen worden bereikt qua maatvoering en toleranties. Enkele toepassingen worden nader toegelicht.

Inleiding

Bij het afkoelen van glas uit de gesmolten toestand neemt de viscositeit op een zeer specifieke wijze geleidelijk toe, totdat het materiaal verstart tot een vaste stof. Deze unieke eigenschap maakt het mogelijk om glas vanuit de vloeibare fase in complexe vormen te brengen. Vaak gebeurt dit rechtstreeks vanuit de glassmeltoven zoals bij vensterglas, TV-schermen, flessen, gloeilampballonnen, maar ook via opnieuw verweken zoals bij het maken van glas-instrumenten.

Voor het nabewerken van glas is een veelheid van technieken beschikbaar [1]. De belangrijkste zijn:

- mechanische bewerking zoals zagen, slijpen en boren;
- technieken waarbij gebruik wordt gemaakt van lasers, waterstralen en poederstralen (zogenaamde bundeltechnieken);
- etstechnieken zowel nat in oplossingen van fluorwaterstofzuur als droog in plasma's.

Het nat-chemisch etsen van glazen voorwerpen is al een oude techniek die

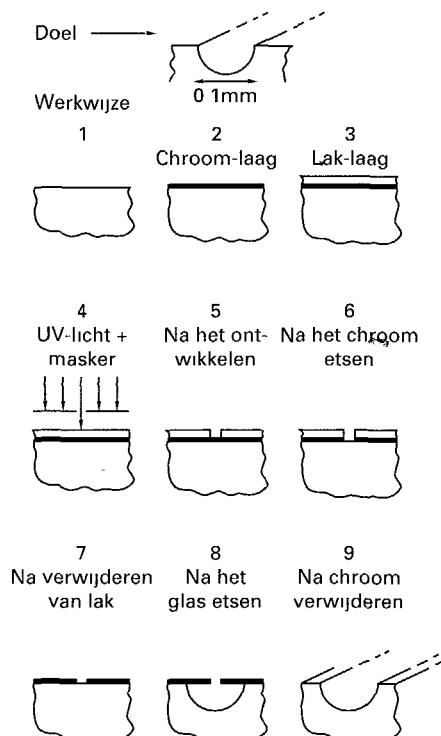
veel wordt toegepast om een glasoppervlak te matteren zoals de binnenzijde van een gloeilampballon of als een graveertechniek om een afbeelding op het glasoppervlak aan te brengen. Door de voortschrijdende miniaturisatie van elektronische en optische componenten en systemen wordt het noodzakelijk om materialen, dus ook glas, te bewerken tot structuren met typische maten en toleranties die komen te liggen in het micrometergebied. De toepassing van chemische etstechnieken schept in dit vakgebied een aantal nieuwe technologische opties voor het materiaal glas, vooral in combinatie met fotolithografische processen.

Vormgeven via fotolithografische processen

Het vormgeven van een glasproduct via een etsproces vindt plaats door plaatselijk materiaal van het oppervlak op te lossen. Daartoe moet het glas

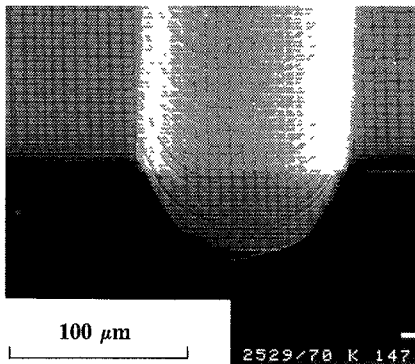
worden afgeschermd op die plaatsen waar het niet mag worden geëtsd. Voor grove structuren kan men dit bereiken door afplakken met resistent plakband of met bijenwas. Wanneer echter zeer kleine details met een grote nauwkeurigheid moeten worden geëtsd zijn fotolithografische technieken onontbeerlijk om het afschermmateriaal plaatselijk aan te brengen. Dergelijke fotolithografische processen zijn basistechnologieën in de fabricage van elektronische geïntegreerde schakelingen (IC's).

De fotolithografie wordt hier geïllustreerd aan de hand van het in figuur 1 getoond praktijkvoorbeeld: het nat-chemisch etsen van een halfcirkelvormige groef in een pyrex glasplaatje. Een dergelijk plaatje waarvan het oppervlak geëtsd wordt zal hier verder substraat worden genoemd. Er wordt uitgegaan van een vlak, goed gepolijst glassubstraat (1). Hierop wordt een dunne metaallaag, bijvoorbeeld $0,2\mu\text{m}$ chroom, via sputteren aangebracht (2). Deze laag moet resistent zijn tegen fluorwaterstofzuur (HF). Op het chroom wordt een lichtgevoelige fotolaklaag aangebracht bijvoorbeeld via een spinproces of als een plakfolie (3). De glasplaat wordt onder een ultraviolette (UV) lichtbron gelegd waarbij tussen substraat en lichtbron een masker wordt geplaatst dat het UV-licht doorlaat op die plaatsen waar later het glas geëtsd moet worden (4). Door het belichten met UV-licht verandert de chemische structuur van de fotolak zodat het belichte deel kan worden verwijderd met een oplosmiddel (5). Daarna wordt de blootgelegde chroomlaag (6) opgelost. De resterende fotolak, die minder goed bestand is tegen HF, wordt verwijderd met aceton (7). Nu kan het glas zelf (isotroop) worden geëtsd, en wel alleen op die plaatsen waar het glas niet door de chroomlaag is afgedekt (8). Nadat geëtsd is wordt het resterende chroom opgelost en is de gewenste groef gerealiseerd (9). Een elektronenmicroscopieopname van een op bovenstaande wijze in een pyrex



Figuur 1. Het fotolithografische proces zoals dat wordt toegepast om een groef in een glassubstraat te etsen.

Het vormgeven van glas met chemische etstechnieken



Figuur 2. Een dwarsdoorsnede van een halfcirkelvormige groef geëtsd in pyrex glas volgens de in figuur 1 getoonde procedure.

glassubstraat geëtsde groef is te zien in figuur 2.

Het bovenstaande proces is slechts een voorbeeld van de vele varianten aan fotolithografische processen die momenteel ter beschikking staan.

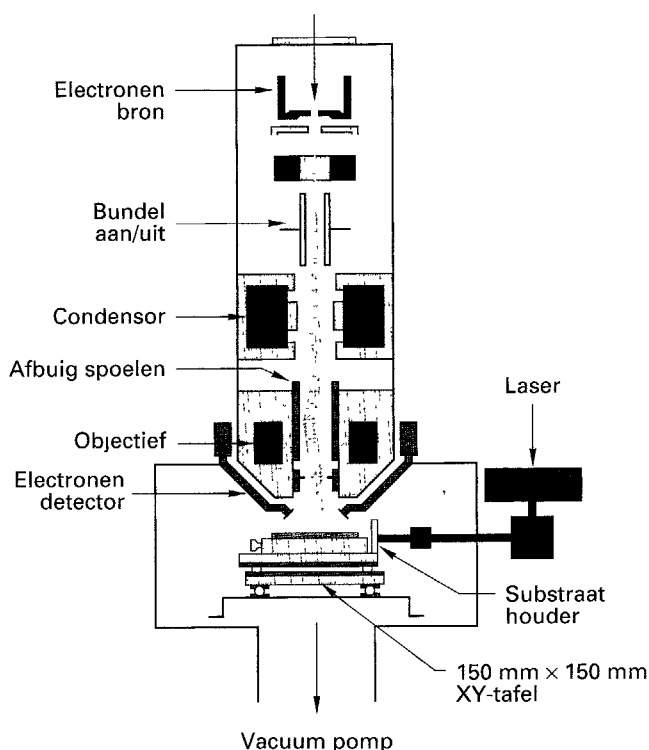
Met behulp van bijvoorbeeld lithografie waarbij gebruik gemaakt wordt van licht, kunnen structuren gerealiseerd worden met minimum afmetingen van circa 1 micrometer. Voor nog kleinere structuren moet worden overgestapt naar een lithografische methode die gebruik maakt van elektronenbundels. In een elektronenstraalbelichter, zie fi-

guur 3, wordt een bundel elektronen gefocuseerd op de te "belichten" laag elektronengevoelige lak die op het substraat is aangebracht. Een elektronenbundel kan worden gefocuseerd tot een vlek kleiner dan 50 nm. Hierdoor is het mogelijk structuren in het elektronengevoelige lakpatroon te maken met maatvoeringen kleiner dan 100 nm en die vervolgens in het glas te etsen. Referentie [2] geeft een uitgebreidere beschrijving van deze techniek die hier niet verder wordt behandeld.

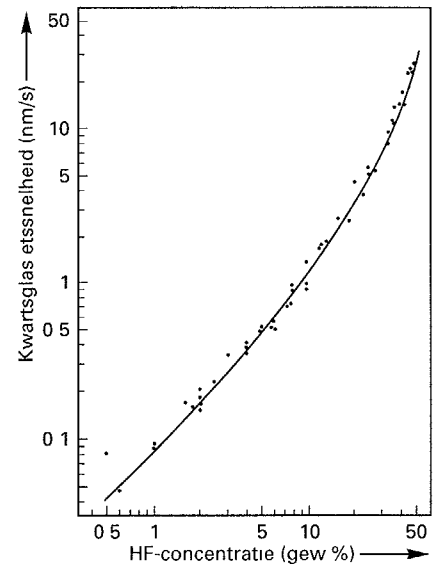
Fotolithografische etstechnieken worden op veel plaatsen in de fabricage binnen de elektronische industrie toegepast zoals voor geïntegreerde circuits (IC's), printplaten, schaduwmaskers voor beeldbuizen en voor vloeibare kristal displays (LCD's).

Het vormgeven van glas via ets-technieken

In grote lijnen zijn drie verschillende methoden te onderscheiden die kunnen worden toegepast om een glasproduct te structureren: nat-chemisch etsen, plasmaetsen en het etsen van fotogevoelig glas. De specifieke mogelijkheden van deze methoden zullen achterenvolgens aan de orde komen.



Figuur 3. Schematische opbouw van een elektronenstraalbelichtingsmachine. De elektronenbundel wordt door de condensor en afbuigspoelen gericht en door het objectief gefocuseerd op het substraat met daarop de elektronengevoelige lak. Aldus kunnen patronen kleiner dan 0,1 μm worden afgebeeld.



Figuur 4. De etssnelheid [in nm/s] van kwartsglas (SiO_2) als functie van de concentratie van fluorwaterstofzuur (HF).

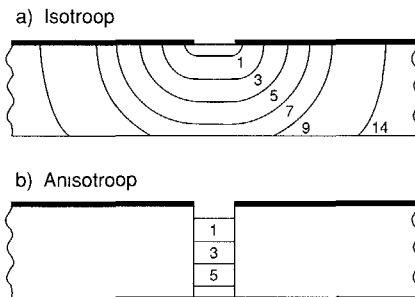
Nat-chemisch etsen

Alleen fluorwaterstofzuur bevattende oplossingen zijn in staat om glas met een redelijke snelheid te etsen, en kunnen dus voor het vormgeven worden gebruikt. De snelheid waarmee het glas geëtsd wordt hangt af van de samenstelling van de etsvloeistof, zoals de HF-concentratie, zie figuur 4, en toevoegingen zoals van zuren. Zoals te zien is in tabel 1 hangt de etssnelheid ook af van de samenstelling van het glas [3]. Zo etst kwartsglas circa 50x langzamer dan een natronkalkglas zoals vensterglas.

Een typische procedure zoals gebruikt wordt voor het nat-chemisch etsen is al beschreven in het vorige hoofdstuk, zie figuur 1. Bij dit proces lost het glas in alle richtingen even snel op. Dit *isotrop* etsgedrag, figuur 5a, leidt ertoe dat een geëtsde structuur circa twee keer de etsdiepte breder wordt. Verder zijn de randen van het geëtsde gebied afgerond.

Glassoort	Etssnelheid ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Kwartsglas	0,06
Pyrex	0,14
B270 glas	2,0
D263 glas	0,8
Natronkalkglas (LOB)	3,0

Tabel 1. Etssnelheid van een aantal technische glazen in een 10% HF-oplossing.



Figuur 5. Schematische voorstelling van (a) isotroop en (b) anisotroop etsgedrag. De getallen geven de relatieve etstijd aan.

Betere controle over de vorm en maatvoering wordt verkregen met een etsproces waarbij aan de rand van de geëtste structuur loodrechte wanden worden gerealiseerd, zoals te zien is in figuur 5b. Dit *anisotroop* etsen wordt gerealiseerd via twee hieronder beschreven processen: plasmaetsen en het etsen van fotogevoelig glas.

Plasmaetsen

Het etsen van materialen in een lage-drukplasma is een technologie die de laatste jaren een grote vlucht heeft genomen. Met name is dit het geval in de IC fabricage, waar met plasmaetsen onder andere de kwartsglaslagen op siliciumplakken worden gestructureerd. In figuur 6 is de schematische opbouw van een veel gebruikt type plasmaetsmachine te zien. Het systeem bestaat uit een vacuümketel waarin het etsgas wordt geleid. Hierin bevinden zich

twee parallelle platen waarop een hoogfrequente wisselspanning van 13MHz staat die het plasma tussen de platen opwekt. In dit plasma vallen de moleculen van het gas dat in het systeem worden gebracht in zeer reactieve componenten uiteen zodat een reactief plasma ontstaat. Om glas te kunnen etsen moeten fluor bevattende moleculen in het plasma worden gebracht, zoals CF_4 , CHF_3 , NF_3 of SF_6 . Bij een variant van het plasmaetsen wordt op de onderste plaat, waarop het te etsen glas-substraat ligt, een extra negatieve spanning gezet. Hierdoor zullen de reactieve, positief geladen fluor bevattende ionen vanuit het plasma de onderste plaat bombarderen. Door dit ionenbombardement wordt het glas alleen recht onder de opening in de maskeringslaag geëtst. Met deze methode, die *Reactief Ionen Etsen* (= RIE) wordt genoemd, wordt dus het gewenste, loodrechte anisotrope etsprofiel in het glasoppervlak verkregen zoals is aangegeven in figuur 5b.

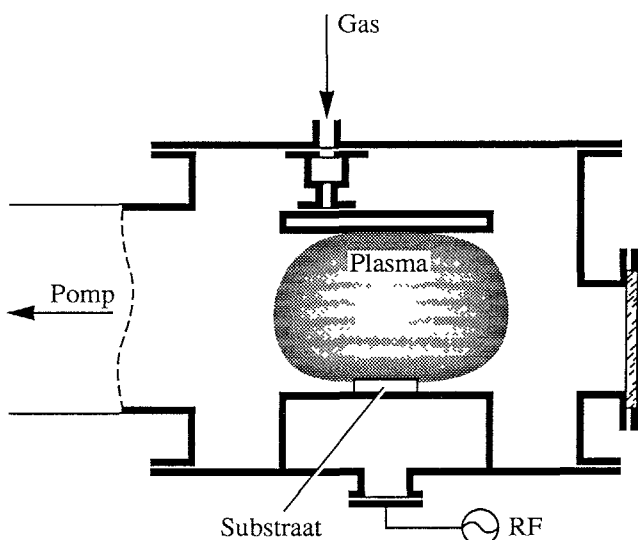
Figuur 7 laat een voorbeeld zien van een met RIE gerealiseerde structuur in een kwartsglasoppervlak. Deze elektronenmicroscopieopname toont een laterale Y-vormige groef met een diepte van $6 \mu\text{m}$ en een breedte van $10 \mu\text{m}$. Verder is te zien dat met RIE de geëtste groef perfect loodrechte wanden heeft waardoor zelfs zeer dunne scheidingswanden blijven staan. Na opvullen van deze groef met een glas met een hoge-

re brekingsindex wordt een optische component verkregen waarmee licht uit een optische vezel wordt verdeeld over twee tegenoverliggende vezels. Door het anisotroop etsgedrag wordt de minimum grootte van de structuren die met RIE getst kunnen worden bepaald door de grenzen van de fotolithografie. Door met elektronenstraal lithografie te realiseren. Vergeleken met nat-chemisch etsen zijn de etssnelheid van RIE processen en vergelijkbare plasmaetsprocessen laag, tussen 0,1-1 nm/s. Hierdoor ligt de in de praktijk maximaal te etsen diepte in de orde van $10 \mu\text{m}$. De aanschaf van plasmaetsapparatuur vergt hoge investeringen vergeleken met nat-chemisch etsen. Men moet hierbij denken aan prijzen per apparaat van f 100.000 tot f 1.000.000.

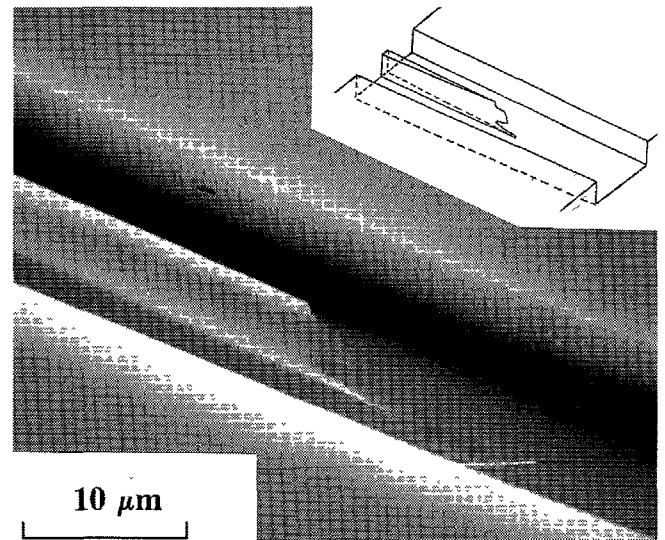
Fotogevoelig glas etsen

Glas dat onder invloed van licht van structuur verandert is in de jaren vijftig en zestig uitgebreid door Corning onderzocht. Een van de hieruit voortkomende producten is een glas dat zeer goed toepasbaar is voor het etsend vormgeven. Het hiervoor ontwikkelde proces staat schematisch weergegeven in figuur 8.

Er wordt uitgegaan van een substraat gemaakt van een silicaatglas dat veel lithiumoxyde bevat. Daarnaast zijn in dit glas kleine hoeveelheden zilver (Ag^+) en cerium (Ce^{3+}) ionen opgelost

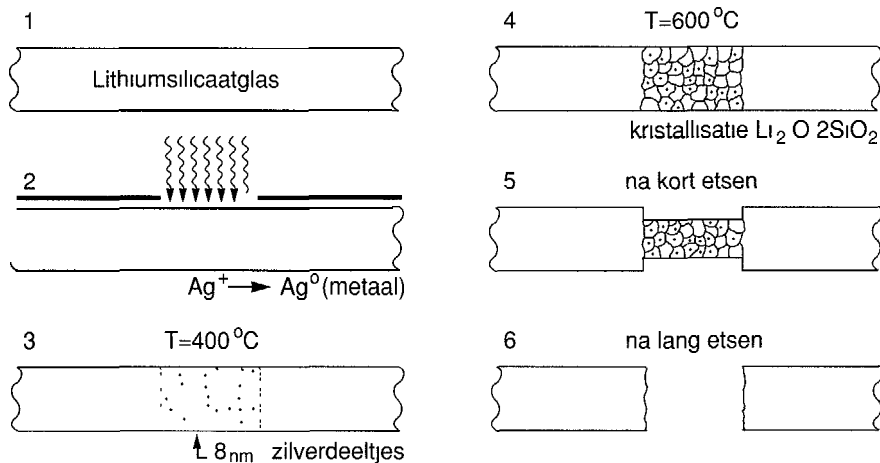


Figuur 6. Schematische opbouw van een plasmaetser van het RIE type. Voor de beschrijving zie de tekst.



Figuur 7. Een met reactief ionen etsen (RIE) gemaakte Y-vormige groef (diepte $6 \mu\text{m}$, breedte $10 \mu\text{m}$) in het oppervlak van een kwartsglassubstraat.

Het vormgeven van glas met chemische etstechnieken



Figuur 8. Het principe van het etsproces in een fotogevoelig glassubstraat.

die zorgen voor de lichtgevoeligheid (1). Als dit substraat via een masker wordt belicht met UV-licht worden alleen op die plaatsen waar later geëtsd moeten worden de opgeloste zilverionen omgezet in zilveratomen (2). Als vervolgens het glas op 400°C wordt gebracht diffunderen de zilveratomen naar elkaar en vormen kleine 8 nm grote zilverdeeltjes (3). Op 600°C zullen op deze zilverdeeltjes vanuit het glas lithiumsilicaat kristallen groeien en het glas kristalliseert plaatselijk uit. Dit gebeurt dus alleen daar waar het glas via het masker is belicht (4). Deze kristallen zijn veel beter oplosbaar in fluorwaterstofzuur dan het oorspronkelijke glas zodat het gekristalliseerd materiaal selectief kan worden weggeëtsd terwijl het glas achterblijft (5). Op deze wijze is het mogelijk om nat-chemisch toch anisotroop te etsen (6). Figuur 9 toont als voorbeeld een hexagonale honingraatstructuur die in een fotogevoelig glas is geëtsd.

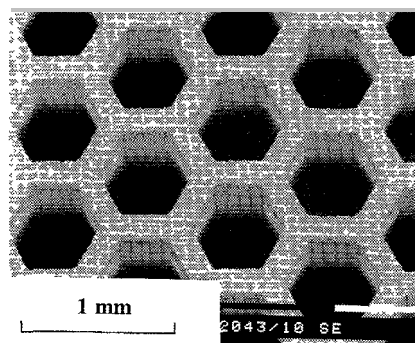
Een voordeel van het gebruik van het fotogevoelig glas etsproces is dat hierbij tijdens het etsen zonder fotolak of andere maskerslagen gewerkt kan worden. Omdat de kristallijne fase snel oplost in de HF-oplossing is de etssnelheid hoog (tot 500 $\mu\text{m}/\text{uur}$) vergeleken met het nat-chemisch etsen. Deze hoge etssnelheid maakt de methode met name geschikt om producten te realiseren waarbij door het glassubstraat heen geëtsd moet worden. Dit is mogelijk, zelfs voor relatief dikke glasplaten, tot 5 mm. Vergeleken met RIE zijn de minimaal realiseerbare dimensies groot,

ca. 50 μm . Verder kan maar één glassoort op deze wijze geëtsd worden waardoor niet kan worden geprofiteerd van de grote variatie in eigenschappen binnen de materiaalgroep glas.

Als het via etsen verkregen glasvoorzep in zijn geheel weer wordt belicht met UV-licht en op 600°C wordt verhit kristalliseert het glasproduct in zijn geheel uit en wordt een glaskeramisch product verkregen.

Estechnologie

Het etsen van glas om kleine structuren te realiseren gebeurt in combinatie met een fotolithografisch proces. Omdat de afmetingen en toleranties van deze structuren in het micrometer gebied liggen is het noodzakelijk om, zoals in de IC industrie, te werken in een stofarme omgeving. Bij het nat-chemisch etsen wordt gewerkt met HF bevattende etsbaden; bij het plasmaetsen met reactieve gassen. Daarom is het een noodzaak dat de vereiste bescher-



Figuur 9. Een in een fotogevoelig glassubstraat geëtsde honingraatstructuur.

mingsmaatregelen worden genomen zoals zuurkasten en gas-opvangsystemen. De voor het nat-chemisch etsen noodzakelijke HF-oplossingen moeten vanwege milieutechnische redenen met zorg worden behandeld. Bij gebruik van grote hoeveelheden zoals in de IC-industrie is recycling van het HF bevattende zuur noodzakelijk.

Om de structuren met dimensies tot op het micrometerniveau te kunnen realiseren is fotolithografische apparatuur zoals belakkings- en belichtingsmachines noodzakelijk.

De hierboven beschreven productieomgevingen vergen hoge investeringen en zijn daarom met name beschikbaar voor massaproductieprocessen zoals voor IC's.

Fotolithografische technieken zijn om een aantal redenen aantrekkelijk in vergelijking met de meer mechanische bewerkingstechnieken:

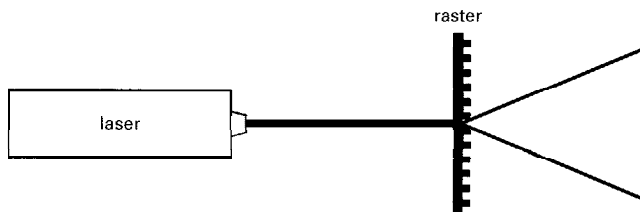
- Omdat via een masker een afbeelding wordt gemaakt in de maskeringslaag, is het mogelijk om in een keer de gehele, en soms complexe structuur op het glassubstraat af te beelden en die vervolgens in het substraat te etsen.
- Identieke patronen kunnen meermalen naast elkaar op een glassubstraat worden afgebeeld. Daarna wordt het geëtsde substraat opgedeeld in de afzonderlijke producten oftewel chips, bijvoorbeeld door zagen. Op deze wijze kan in een etsproces een groot aantal identieke producten worden gerealiseerd.
- Met name via elektronenstraalbelichten en plasmaetsen kunnen submicrometer structuren in het glasoppervlak worden geëtsd op een reproduceerbare wijze.

Verder kan nog worden opgemerkt dat dit soort etsprocessen een onbeschadigd bewerkt oppervlak oplevert omdat er geen microscheuren in het oppervlak worden gevormd zoals die optreden bij mechanische bewerkingen. Hierdoor wordt de kans op scheurvorming en breuk in het product aanzienlijk verminderd.

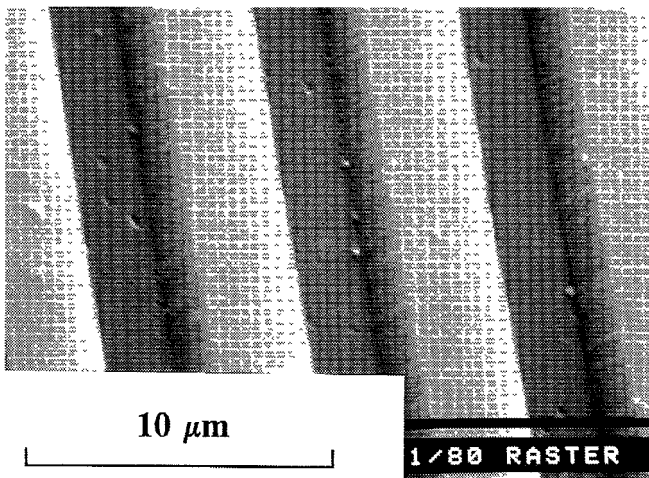
Toepassingen

Het etsen van glas volgens een van de drie bovenstaande methoden heeft een beperkt aantal toepassingsgebieden ge-

Figuur 10. Principe van de toepassing van een optisch raster voor het splitsen van een laserbundel.



Figuur 11. Elektronenmicroscopopname van een met RIE geëtste rasterstructuur in kwartsglas.



vonden. Nat-chemisch, en in toenemende mate plasmaetsen worden als een standaardtechniek zeer uitgebreid toegepast, bijvoorbeeld voor het etsen van kwartsglasisolatielagen die worden aangebracht op siliciumplakken voor de fabricage van IC's.

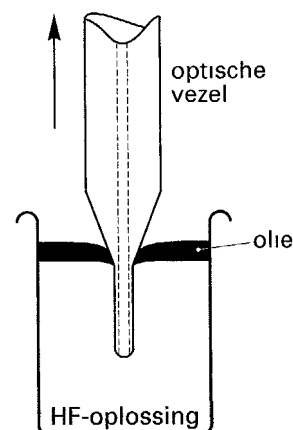
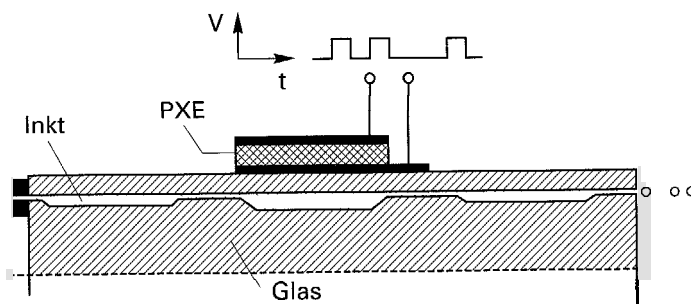
Andere toepassingen van het etsen van glas zijn:

- De realisatie van optische rasters die bijvoorbeeld worden toegepast in systemen voor het splitsen van laserbundels zoals te zien is in figuur 10. Deze rasters worden gerealiseerd door RIE omdat de loodrechte wanden aan de etsranden, zie figuur 11, een vereiste zijn en de toleranties <math>< 1 \mu\text{m}</math> bedragen;
- Gatensystemen geëtsd in fotogevogelg glas voor een aantal toepassingen zoals bijvoorbeeld elektronische componentendragers of spuitopeningen in inkjet printers;

ningen in inkjet printers;

- Het etsen van optische vezels om daaruit optische componenten te realiseren. Dit gebeurt door de optische vezel langzaam uit een HF-oplossing te trekken zoals te zien is in figuur 12. De HF-oplossing is bedekt met een olielaagje waardoor het etsen van het glas op een goed gedefinieerde manier gebeurt.
- Het nat-chemisch etsen van een structuur in een glassubstraat waaruit een bepaald type kop voor inkjet printen kan worden gemaakt. Het principe van dit produkt is te zien in figuur 13. Na het etsen wordt op het geëtsde substraat een tweede glasplaat aangebracht, bijvoorbeeld via anodisch bonden met daarop het piezoelektrisch element. Recentelijk is een op deze wijze ook een geïntegreerde gashromatograaf gemaakt [4].

Figuur 13. Principe van een inkjet-kop gebaseerd op nat-chemisch etsen van glas. Het PXE is een piezoelektrisch element dat door spanningpulsus vervormt en aldus de inktdruppels vormt.



Figuur 12. Opstelling om een optische vezel nat-chemisch te etsen.

Conclusies en slotopmerkingen

Glas kan met verschillende chemische etstechnieken in combinatie met fotolithografie gestructureerd worden tot produkten met dimensies die liggen tot in het micrometer gebied. Gecombineerd met elektronenstraalbelichten kan dit worden uitgebreid tot submicron dimensies. De huidige toepassingen zijn echter beperkt tot enkele specifieke produkten. Het betrouwbaar realiseren van dergelijke chemisch geëtsde produkten vereist een clean room infrastructuur en dure procesapparatuur. Dit vormt een barrière voor de verdere ontwikkeling van deze technologie voor zeer specifieke toepassingen. Daarnaast is noodzakelijk in het ontwerptraject van (glas)produkten kennis aanwezig komt over de mogelijkheden om deze methoden te benutten.

Literatuur:

- [1] Zie Vademecum voor de glastechniek, onder redactie van P.Heller, J. Vervest en H. Wilbrink, Kluwer, Deventer, 1992
- [2] A.A. van der Veeke, PT/Elektrotechniek Elektronica 41 No 8p 28, 42 No 1 p 33, 42 No 5 p 43
- [3] U. Biermann en J.J. van Hoof, Etssnelheid van glas in verschillende etsmiddelen, Mikroniek 44 (1984) p 21
- [4] D.J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C.S. Effenhauser, A. Manz, Science 261 (1993) p 895

Auteursnoot

De auteur G.A.C.M. Spierings is werkzaam bij Philips Research Laboratories te Eindhoven. Dit artikel is geschreven naar aanleiding van een voordracht door de auteur op de themadag "Glastechnologie" in het Mikrocenrum te Eindhoven op 29 april 1993.