

# Het structureren van glas met behulp van etstechnieken\*

Dr. U. Biermann

Ing. J.J.H.E. van Hoof, Philips Natuurkundig Laboratorium Eindhoven

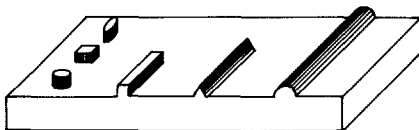
## Inleiding

Het bewerken, misschien beter, het behandelen van glas met behulp van een chemisch etsmiddel, is niet nieuw. Deze processen worden veelvuldig en al lang voor het schoonmaken of het matteren van glasoppervlakken toegepast.

Het precisie bewerken van glas met behulp van de combinatie van fotolithografie en etstechnieken, waarbij aan de gerealiseerde structuren vaak ook nog hoge kwaliteitseisen worden gesteld, heeft pas in de laatste jaren duidelijker gestalte gekregen.

In afbeelding 1 en 2 zijn verschillende structuren, die met behulp van deze techniek op vlakke glassubstraten te realiseren zijn, schematisch afgebeeld. Twee structuurtypen zijn te onderscheiden: structuren (afbeelding 1), die zich op het oppervlak bevinden en die te realiseren zijn door het hele oppervlak, met uitzondering van de gedeeltes waar zich de structuren bevinden, weg te etsen en structuren (afbeelding 2), die in het glassubstraat geëtsd zijn.

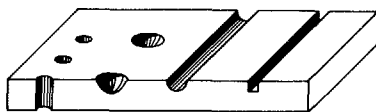
VOORBEELDEN VAN STRUKTUREN



AFMETINGEN 1-200 μm

Figuur 1

VOORBEELDEN VAN STRUKTUREN



AFMETINGEN 1-200 μm

Figuur 2

De hoogte respectievelijk de diepte van deze structuren varieert tussen 1 en 200 μm. De toleranties op deze afmetingen zijn ongeveer ± 5%. De breedte van de structuren is natuurlijk afhankelijk van de hoogte of de diepte van de structuur maar ook van de vorm, het substraat-materiaal en de toegepaste etsmethode.

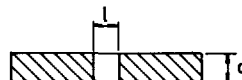
Dit is geïllustreerd in tabel I. Voor de vervaardiging van gaten wordt een

\* Samenvatting van een voordracht gehouden tijdens het Glassymposium 1983 aan de Universiteit van Nijmegen.

etsfactor A gedefinieerd als quotiënt van de geëtsde diepte en de diameter van het gat. Deze etsfactor is in tabel I voor verschillende materialen en voor verschillende etsmethoden aangegeven.

Voor de realisatie van de diverse structuren op of in glassubstraten zijn de meest in aanmerking komende etsmethoden:

1. het natchemisch etsen
2. het reactief-ionen-etsen (RIE)
3. het bewerken van lichtgevoelig glas



$$A = \frac{L}{d}$$

materiaal	factor A		max. d (mm)	
	nat chem	RIE	nat chem	RIE
Cu/Cu legering	1,4		1	
Fe/Fe legering	1		0,5	
Al/Al legering	0,7		1	
Cr Ni st	0,7		0,5	
kwarts	0,8	100	0,5	-0,1
pyrex	0,8	100	0,5	-0,1
B 270 glas <sup>(*)</sup>	0,8	100	0,5	-0,1
foto gevoelig glas	5		2	

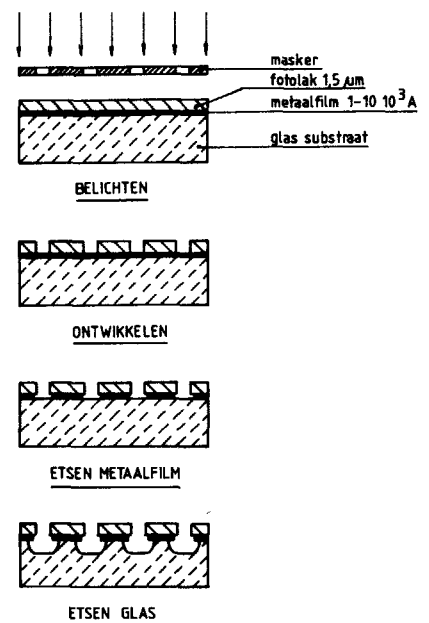
(\*) Schott

Tabel I

## Fotolithografisch proces

Alvorens de etsmethoden gedetailleerder te beschrijven zal het fotolithografische proces worden toegelicht.

Voor de realisering van de diverse geometrische vormen en de geëtsde dimensies en toleranties van de etsstructuren is de toepassing van een fotolithografisch procédé nodig. Het te bewerken glassubstraat wordt met een ongeveer 1,5 μm dikke laag fotolak 1) bedekt (zie afbeelding 3). De fotolak is een materiaal waarin onder invloed van UV-straling chemische reacties verlopen, waardoor de fotolak beter (positieve lak) of slechter (negatieve lak) oplosbaar wordt. De op het glassubstraat aangebrachte fotolaklaag wordt door een masker, dat de gewenste structuren bevat, vanuit een UV-bron belicht en daarna ontwikkeld. In het voorbeeld van afbeelding 3



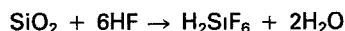
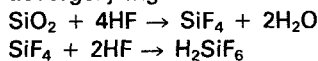
Figuur 3

is met positieve lak gewerkt. Dit betekent dat na het ontwikkelen de belicht delen van de lak opgelost zijn. Op deze plaatsen kan nu het etsmiddel in contact komen met het substraatmateriaal en kan de gewenste structuur geëtsd worden. Tijdens deze bewerkingstap dient de fotolak als etsmasker. Vaak wordt eerst nog op het glassubstraat een metaalfilm aangebracht. Deze ver-

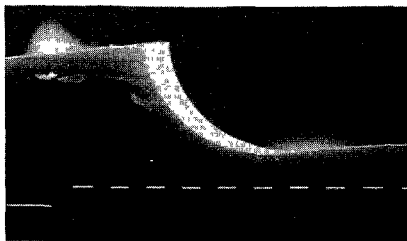
betert de hechting van de fotolak aanzienlijk en dient bovendien tijdens het etsen van het substraatmateriaal als etsmasker.

### Natchemisch etsen

Fluorwaterstofzuur is één van de belangrijkste componenten bij het natchemisch etsen van glas. Een waterige oplossing van fluorwaterstofzuur bevat naast H<sub>2</sub>O hoofdzakelijk HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Daarvan zijn alleen HF en HF<sub>2</sub><sup>-</sup> etsactief (2,3). Deze waterstofhoudende moleculen worden eerst door middel van een waterstofbrugbinding aan het glasoppervlak gebonden en pas daarna vindt b.v. een reactie van het fluor met het siliciumatoom van de Si-O-Si keten plaats. Volgens de reactievergelijking



ontstaat tijdens de reactie hexafluorkiezelsuur en water. Door de juiste samenstelling van het natchemische etsmiddel is het mogelijk gebleken verschillende glastypen, zoals bv. siliciumglas, loodglas en fosfaatglas, tot een optische oppervlaktekwaliteit te etsen. Voor een reproduceerbare procesvoering is het noodzakelijk de etsnelheid van verschillende glazen te kennen. In tabel II zijn een aantal gegevens samengevat. De etsnelheid neemt sterk toe van kwartsglas via borosilicaatglas, alkaliborosilicaatglas naar alkalisilicaatglas (zachtglas). Dit is te verklaren, door de in deze reeks steeds toenemende inbouw van niet netwerk vormende metaaloxides. Daardoor wordt het Si-O-Si netwerk verstoord en de aantasting door HF versneld. Een belangrijk kenmerk van het natchemisch etsproces is het volstrekt isotrope etsgedrag van glas. Daardoor heeft de zijkant van een etsstap onder optimale condities de vorm van een kwart cirkel. Dit is duidelijk op afbeelding 4 te zien, die een SEM-foto\* van de zijkant van een etsstap van 6-7 µm in borosilicaatglas toont.

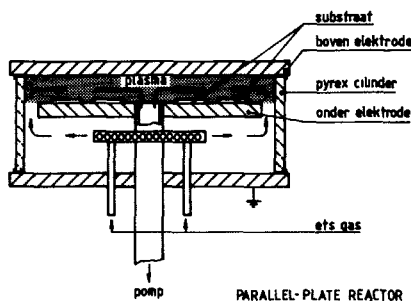


Figuur 4

\* Scanning Electron Microscopy

### Het reactief-ionen-etsen (RIE)

Het reactief-ionen-etsen wordt in een vacuumruimte bij drukken tussen 1 en 10 Pa uitgevoerd. Dit proces is te omschrijven als een "zandstraalproces" op moleculaire en/of atomaire basis gecombineerd met chemische reacties van gasvormige ionen of radicalen waarin de elementen fluor en/of chloor voorkomen. Afbeelding 5 laat schematisch een parallel-plate reactor zien, waarin glassubstraten geëtsd kunnen worden (4). Belangrijke componenten van deze reactor zijn de twee



Figuur 5

elektroden waartussen het plasma gevormd wordt. Op de onderelektrode worden de te etsen substraten geplaatst. Deze elektrode kan gekoeld of verwarmd worden. Door het gasinlaatsysteem wordt het werkgas toegevoerd. De gasafvoer is aan het pompstelsel aangesloten om de benodigde onderdruk te kunnen realiseren. Als werkgassen voor het etsen van glas komen fluor- en chloorhoudende koolwaterstoffen zoals bv. CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>Cl en CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in aanmerking (5,6). De ionisatie van het werkgas in de gasontlading gebeurt hoofdzakelijk door botsingen tussen elektronen en moleculen van het werkgas (7,8,9). Als voorbeeld een drietal reactievergelijkingen voor de botsing van CF<sub>4</sub> met een elektron:

1. CF<sub>4</sub> + e<sup>-</sup> → CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F + 2e<sup>-</sup> dissociatieve ionisatie
2. CF<sub>4</sub> + e<sup>-</sup> → CF<sub>3</sub> + F + e<sub>5</sub><sup>-</sup> radicaalvorming
3. CF<sub>4</sub> + e<sup>-</sup> → CF<sub>3</sub> + F<sup>-</sup> vorming van radicalen en negatieve ionen

In tabel II zijn ook de etsnelheden van verschillende glazen met betrekking tot het reactief-ionen-etsen aangegeven. De etsnelheid van dit proces is duidelijk lager dan het natchemische proces. Kwartsglas en borosilicaatglas worden sneller geëtsd dan zachtglas. Bij het reactief-ionen-etsen worden silicium en boor na de reactie met

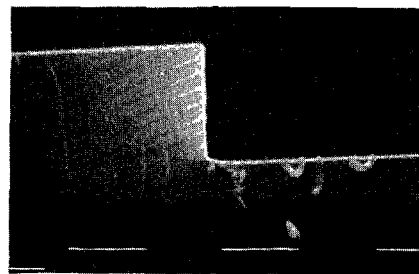
fluorionen als gasvormige fluorides verwijderd, maar de gevormde metaalfluorides, die bij de reactie tussen de niet netwerkvormende metaaloxides en de fluorionen ontstaan, zijn niet vluchtig en blijven achter. Deze worden alleen maar door het eerder genoemde zandstraaleffect verwijderd, hetgeen duidelijk langzamer verloopt.

GLAS	samenstelling (gew%)			etsnelheid (µm/min) in 10% HF	etsen m b v R I E (µm/h)
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub>		
kwarts	100			0,06	2,9
pyrex (*)	80,3	12,9	6,8	0,27	3,2
D 263 (*)	65	7,5	27,5	0,775	2,8
microscopieglas B270	70	6	24	0,75	
	69,1		30,9	2,5	1,3

(\*) Schott

Tabel II

Door dit effect is het geëtsde oppervlak bij zachtglassubstraten vaak veel ruwer dan bij kwartsglas. In de praktijk is tot nu toe gebleken, dat alleen kwartsglas en borosilicaatglas met een goed resultaat met behulp van deze techniek te etsen zijn.\* Het belangrijkste kenmerk van het reactief-ionen-etsen is het volledig anisotrope etsgedrag van glas, waardoor het mogelijk is een recht etsprofiel te realiseren. Afbeelding 6 toont een SEM-foto van de zijkant van een 1,5 µm etsstap in kwartsglas, die met behulp van het reactief-ionen-etsen gerealiseerd is.



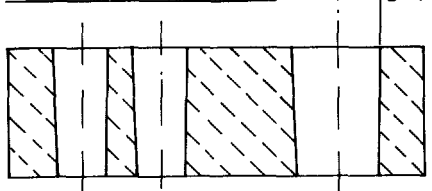
Figuur 6

### Het bewerken van fotogevoelig glas

Bij het bewerken van fotogevoelig glas wordt het te structureren oppervlak ook door een masker met UV bestraald. Na het belichten wordt het glassubstraat gestookt, waarbij de belichte delen kristalliseren en duidelijk sneller (verhouding 20:1) dan de niet belichte gebieden in het etsmiddel oplossen. De hiermee gerealiseerde etsstructuren hebben steeds een zekere kegelvorm (zie afbeelding 7). Deze gegevens zijn verkregen uit documentatie (10,11,12) van de producenten en niet op eigen proefnemingen gebaseerd.

\* Deze proeven zijn door Drs. W.G.M v d. Hoek uitgevoerd

EENZIJDIG GEËTST PRODUCT



Figuur 7

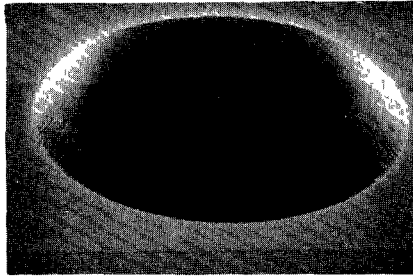
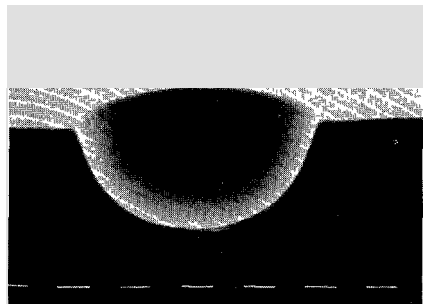
## Toepassingen

### Lüneburger lens

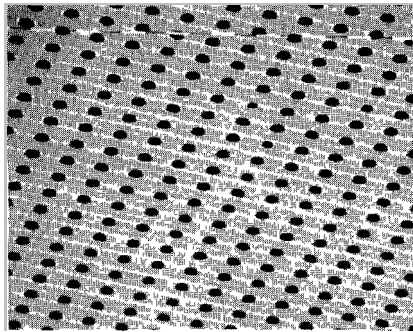
Een toepassing waarbij gebruik gemaakt wordt van natchemisch etsen is het vervaardigen van de Lüneburger lens. Deze lens wordt gebruikt als vervanger voor een glaslens in de vorm van een glazen bol, die op een glasplaatje gelijmd wordt en deel uitmaakt van de omhulling van b.v. een vaste stof laser (13,14). De gebruikte lijm kan na verloop van tijd degraderen, waardoor op de andere onderdelen binnen de omhulling een neerslag ontstaat. Daarom is het onderzoek gedaan om deze constructie door een andere te vervangen.

Een Lüneburger lens wordt vervaardigd door in glas een kuiltje te etsen in de vorm van een halve bol met een diameter van ca 70  $\mu\text{m}$ , waarna dit kuiltje gevuld wordt met glas van een hogere brekingsindex. Het geëtsde kuiltje moet de halfronde bolvorm zo dicht mogelijk benaderen, omdat anders de gewenste lenswerking niet voldoende optreedt. De ruwheid van het geëtsde kuiltje moet kleiner zijn dan 0,1  $\mu\text{m}$ .

Dat kan gerealiseerd worden door op borosilicaatglas een chroom etsmasker aan te brengen. Hierin wordt met behulp van fotolithografische technieken een gat met een diameter van 7  $\mu\text{m}$  geëtsd. Daarna wordt het glas geëtsd. Hierbij wordt de diameter van het kuiltje ongeveer 70  $\mu\text{m}$  en de diepte ongeveer 31  $\mu\text{m}$ . Het resultaat is te zien in afbeelding 8 als enkel kuiltje en in afbeelding 9 als een matrix van kuiltjes.



Figuur 8

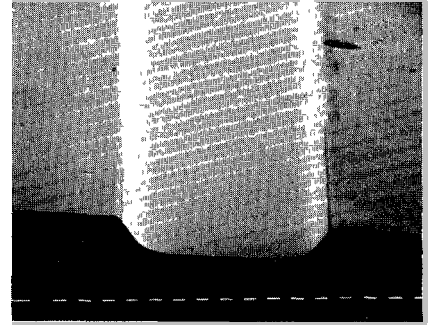
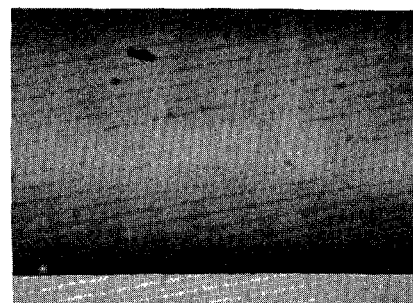
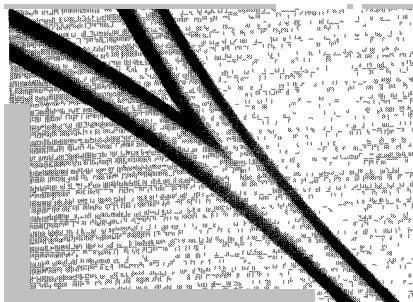


Figuur 9

### Het etsen van kanalen

Het is de bedoeling dat kanalen geëtsd worden waarvan de ruwheid van het geëtsde oppervlak minimaal moet zijn. De doorsnedes van de kanalen kunnen verschillende vormen hebben b.v. een halve cirkel, een isotroop geëtsde wand met vlakke bodem, etc. Twee voorbeelden zijn in afbeelding 10 en 11 te zien waarbij de onderste foto van afbeelding 10 een indruk van de rechtigheid van de etsrand geeft.

De afmetingen van de kanalen kunnen liggen tussen 10-500  $\mu\text{m}$  voor de kanaalbreedte en 2-250  $\mu\text{m}$  voor de kanaaldiepte.



Figuur 11

## Conclusies

Uit het voorgaande blijkt, dat het etsen van glas een goede methode is om dit materiaal met hoge precisie en met optische oppervlaktekwaliteit te structureren. Eén van de grote voordelen van het etsen is, dat men gebruik kan maken van fotolithografische technieken en dat daardoor grote detailnauwkeurigheden, gevarieerde vormen en zeer diverse afmetingen bij geringe toleranties te bereiken zijn.

### Referenties

- 1) W.S. de Forest, "Photoresist materials and processes", McGraw-Hill, New York (1975)
- 2) J.S. Judge, J. Electrochem. Soc. **118**, 1772 (1971)
- 3) C.A. Deckert, J. Electrochem. Soc. **125**, 320 (1978)
- 4) "Thin Film Processes" (J.L. Vossen and W. Kern, eds.) Academic Press, New York, 1978
- 5) H.W. Lehmann and R. Widmer, Appl. Phys. Lett. **32**, 163 (1978)
- 6) H.W. Lehmann and R. Widmer, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 319 (1978)
- 7) "Chemical Reactions in Electric Discharges" (R.F. Gould, ed.) Advances in Chemistry series, No. 80 Am. Chem. Soc. Publ., Washington, D.C. 1969
- 8) "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" (J.R. Hollahan and A.T. Bell, eds), Wiley, New York 1974
- 9) F.K. McTaggart, "Plasma Chemistry in Electrical Discharges". Elsevier, Amsterdam, 1967
- 10) Produktinformation Nr 4844/2d; Futuran, Feinstrukturierte Bauteile aus Glas und Glaskeramik (Schott).
- 11) Photosensitive glass PEG3 (Hoya).
- 12) Fotoform, Fotoceram Products, Unique Photosensitive Glass Materials (Corning).
- 13) G.D. Khoe, H.G. Kock and L.J. Meuleman, Proc. Topical Meeting on Optical Fiber Commun., Washington D.C., pp.94-97, (March 1979).
- 14) G.D. Khoe, H.G. Kock, J.A. Luijendijk, C.H.J. van den Brekel and D. Küppers, Proc 7th European Conf. on Optical Commun., Copenhagen, pp. 7.6.1-7.6.4 (Sept. 1981).