



حکاکی اسیدی تر شیشه و پوشش‌های مورد استفاده

حسین پاداش^۱، حسن احمدی مقدم^{۲*}، فرهود نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر صنایع رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه رزین و مواد افزودنی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۳/۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۵/۳/۱۰

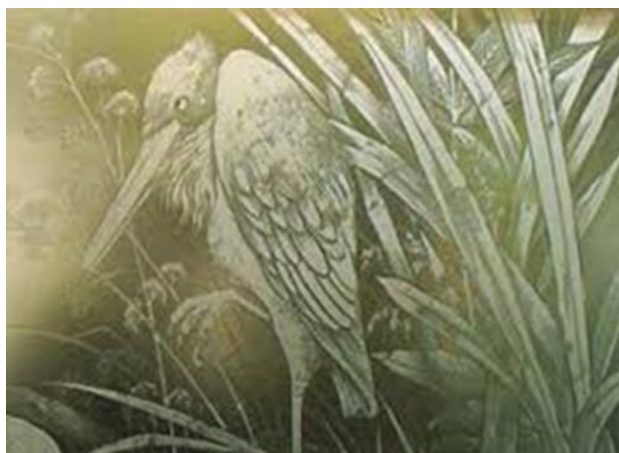
چکیده

استفاده از حکاکی اسیدی برای ایجاد نقوش مختلف روی شیشه و تزیین آن در صنعت متداول است. اسید فلوریدریک مایع، املاح و خمیر آن به عنوان عامل خورنده قوی سطح شیشه مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فرآینده حکاکی اسیدی تر از لایه پوششی محافظ (ماسک) برای جلوگیری از گسترش مایع اسید به نواحی غیر حکاکی اسیدی، استفاده می‌شود. در این بررسی، ابتدا، حکاکی اسیدی و تجهیزات و مراحل فرآیند معرفی می‌شوند. در ادامه، به اهداف و کاربردهای عمده آن و به بررسی خواص مورد نیاز در پوشش محافظ مربوطه پرداخته می‌شود. این خواص شامل، چسبندگی در فصل مشترک، مقاومت به اسید یا خمیر مورد استفاده، قابلیت اعمال با روش‌های مختلف، یکنواختی در ضخامت، قابلیت حذف با حلال مناسب، می‌شوند. در پایان پوشش‌های متداول حکاکی اسیدی شیشه معرفی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

حکاکی اسیدی شیشه، اسید فلوریدریک، ماسک، عامل خورنده، حلال‌ها.

چکیده تصویری





Wet Etching of Glass and Protective Coatings Used in the Process

H. Padash¹, H. Ahmadi Moghaddam^{*2}, F. Najafi³

1- MSc student, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box: 16765-654.

2-, Assistant Professor, Department of Inorganic Pigments and Glaze, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P.O. Box: 16765-654.

3- Assistant Professor, Department of Resins and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box: 16765-654.

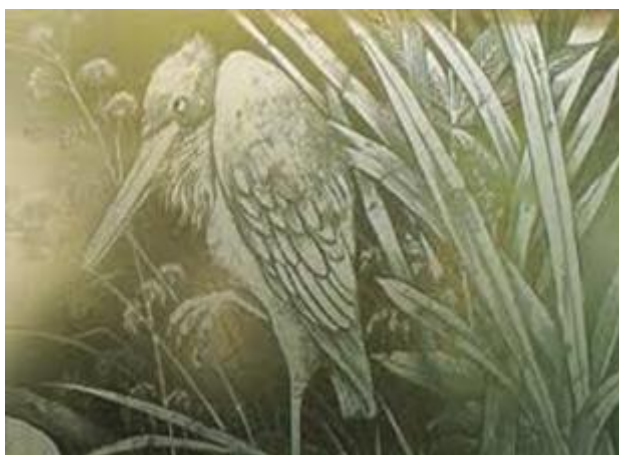
Abstract

Surface etching technique is commonly used for industrial decoration of glasses. Hydrofluoric acid (HF) solutions or pastes, pure or mixed with other chemicals, are employed as strong corrosive agents to engrave chemically the glass surface. In the wet etching method protective layers as masks are required extensively to prevent the flow of corrosive liquids to undesired regions. Here, in this study, the corrosive etching technique on different surfaces, and the corresponding processes with their required tools are introduced. In continuation, the mask property requirements are discussed. They include topics such as; interfacial adhesion, and chemical resistances properties to acid and corrosive paste, relevant glass masking techniques, uniformity of the mask film and mask removal or the dissolution by appropriate solvents. Lastly, conventional protective coatings in wet etching of glass are introduced.

Keywords

Glass etching, Hydrofluoric acid, Mask, Corrosive agent, Solvents.

Graphical abstract



۱- مقدمه

حکاکی اسیدی^۱ شیشه در صنعت به منظور تزیین یا ایجاد نقوش زیبا، افزایش اصطکاک سطح شیشه برای کاربردهای خاص و تغییر در خواص عبوردهی نور به کار می‌رود. مقالات علمی جدید در مورد فرآیند حکاکی اسیدی شیشه به ساختن ریزماشین‌ها^۲ مربوط می‌شود. این مقاله به‌طور کلی به بررسی حکاکی اسیدی تر شیشه برای ایجاد نقوش مختلف در مقیاس صنعتی می‌پردازد. در ابتدا به معرفی فرآیند حکاکی اسیدی اشاره می‌شود و انواع سطوح مورد حکاکی اسیدی و تجهیزات و مراحل فرآیند مورد توجه قرار می‌گیرد. سپس حکاکی اسیدی روی سطح شیشه، اهداف و کاربردهای عمده آن مورد بحث قرار می‌گیرند. در ادامه به بررسی خصوصیات پوشش‌های حافظ سطوح غیر حکاکی اسیدی و جلوگیری از خوردگی اسید مورد کاربرد در این فرآیند پرداخته خواهد شد. خواص مورد توجه در حکاکی اسیدی شیشه، شامل: چسبندگی مناسب در فصل مشترک لایه پوششی و سطح شیشه به‌ویژه در لبه‌ها، مقاومت به اسید مورد استفاده، فیلم یکنواخت با ضخامت مناسب، قابلیت حذف با حلال مناسب و قابلیت اعمال با روش‌های مختلف می‌باشد. در ادامه پوشش‌های متداول حکاکی اسیدی شیشه تا به امروز معرفی می‌شوند و در نهایت اعمال پوشش از طریق فرآیند چاپ مورد بررسی قرار می‌گیرد [۶-۱].

¹ Etching
² Micro-machines

۱-۱- حکاکی اسیدی

به زبان علمی حکاکی اسیدی فرآیند حذف مواد در یک سطح معین به وسیله یک واکنش شیمیایی تر یا خشک می‌باشد. یا به عبارت دیگر فرآیندی است شیمیایی که برای تغییر در توانایی انتقال یا انعکاس سطوح شفاف به کار می‌رود. در اینجا لازم است به این نکته اشاره کرد که دو اصطلاح انگلیسی Etching و Engraving بعضاً به اشتباه به جای هم به کار می‌روند که فرآیند Engraving یک فرآیند فیزیکی است و به معنی حکاکی روی سطح به وسیله نیروی فیزیکی انجام می‌گیرد. شیشه‌ی حکاکی اسیدی شده در ساختمان‌ها، تزئینات ظروف، تبلیغات و ساخت میکرو ماشین‌ها کاربرد زیادی دارد. روش‌های مختلف حکاکی اسیدی در جدول ۱ آمده است [۷].

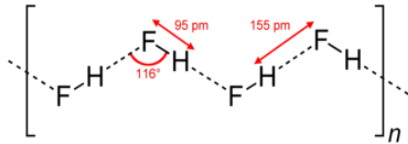
۱-۲- فرآیند و تجهیزات حکاکی اسیدی تر

فرآیند شیمیایی خورده‌شدن سطح در حکاکی اسیدی تر شامل ۳ مرحله یا انتقال واکنش‌گرها به سطح (از طریق لایه مرزی)، واکنش بین سطح و واکنش‌گرها و انتقال محصولات واکنش از محل واکنش است که هر کدام از مراحل بالا می‌تواند مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت باشد. مراحل انجام کار به این صورت است که ابتدا به آماده‌سازی سطح پرداخته سپس با استفاده از یک لایه پوششی محافظ قسمتهایی که نباید خورده شوند را می‌پوشانند و نمونه را در محلول خورنده‌ی حکاکی اسیدی غوطه‌ور کرده، پس از سپری‌شدن زمان لازم نمونه را خارج کرده و اقدام به برداشتن لایه‌ی محافظ می‌کنند [۸، ۹].

جدول ۱- روش‌های مختلف حکاکی اسیدی [۷].

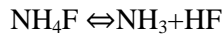
حکاکی اسیدی تر ^۳	حکاکی اسیدی خشک ^۴
غوطه‌وری ^۵	پلاسما با بسامد ۱۳,۵۶ MHz
پاشش ^۶	پلاسما با بسامد ۲,۵۴ GHz
	یون واکنش‌گر ^۷
	آسیاب یونی ^۸

³ Wet etching⁴ Dry etching⁵ Immersion⁶ Spray⁷ Reactive ion-etching: RIE⁸ Sputter etching, Ion milling



شکل ۱- ساختار اسید فلوریدریک [۱۲].

محلول ۴۹٪ وزنی اسید فلوریدریک که بالاترین درصد خلوص موجود است، استفاده می‌شود تا بالاترین نرخ خوردگی حاصل شود. محلول فلوریدریک بافرشده (BOE) بوسیله محلول آمونیاک، غلظت اسید فلوریدریک را از طریق انجام واکنش زیر ثابت نگه‌می‌دارد تا نرخ خوردگی کاهش نیابد [۱۴ و ۱۳]:

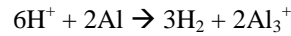
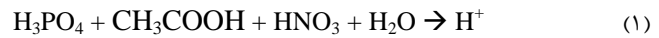


به‌علاوه می‌توان با استفاده از مخلوط دو اسید فلوریدریک (۴۹٪ غلظت) و کلریدریک (۳۷٪ غلظت) به نسبت حجمی ۱۰ به ۱ به ترتیب، سطوح خورنده صاف‌تری به‌دست آورد [۱۵ و ۱۱].

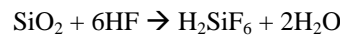
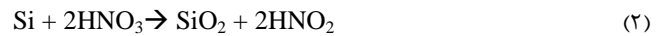
در حکاکای اسیدی عمیق (۵۰۰-۱۰۰ μm) نسبت به کم عمق (۱-۴۰ μm) از مخلوط‌های اسیدی مختلفی چون فسفریک، سولفوریک و نیتریک اسید استفاده می‌شود. برای مثال؛ در غوطه‌وری شیشه در مخلوط اسید فلوریدریک با غلظت ۴۹٪ با اسید فسفریک (H₃PO₄) به نسبت حجمی ۵٪ به ۷۰٪ (رقیق شده در آب) در دمای ۷۰°C به مدت یک ساعت، خوردگی با عمق ۶۰۰ میکرون را نتیجه داد [۱۶، ۱۷، ۱۸]. خمیر: استفاده از خمیر به‌جای مایع راحت‌تر و کم خطرتر است. از ترکیبات فلئوئوردار نظیر سدیم بی‌فلئوئوراید، آمونیم بی‌فلئوئوراید، اسید فلوریدریک و از ترکیبات دیگر نظیر باریم سولفات و سولفوریک اسید نیز در آن استفاده می‌شود و با اضافه‌کردن پرکننده به حالت خمیری در می‌آید. برای افزایش نرخ خوردگی می‌توان دما را از دمای محیط تا ۴۰-۵۰°C افزایش داد که باعث افزایش دو برابری نرخ خوردگی می‌شود، ولی باید تدابیری برای کاهش خطرات آن در نظر گرفت. همچنین به هم‌زدن مخلوط باعث افزایش نرخ خوردگی می‌شود، ولی توانایی پوشش را در ماسک‌کردن سطح شیشه کاهش می‌دهد [۲۰-۱۸]. چند نمونه از سطوح شیشه حکاکای اسیدی شده در شکل ۲ ارائه می‌شود.

۱-۲-۱- سطوح معمول مورد حکاکای اسیدی

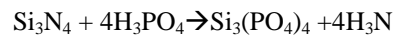
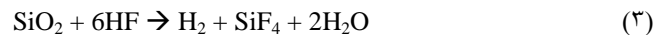
فلزات که فرآیند خورده‌شدن آن‌ها حین حکاکای اسیدی به صورت رابطه ۱ است [۱۰].



سرامیک‌ها که فرآیند خورده‌شدن آن‌ها حین حکاکای اسیدی به صورت رابطه ۲ است.



شیشه که فرآیند خورده‌شدن آن‌ها حین حکاکای اسیدی به صورت رابطه ۳ است [۱۱].



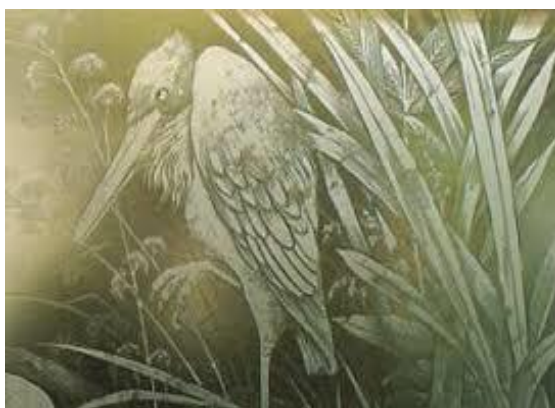
۱-۲-۲- مواد به کار رفته در حکاکای اسیدی تر شیشه

الف) مواد خورنده

ماده اصلی در مخلوط خورنده‌ی فرآیند حکاکای اسیدی اسید فلوریدریک (HF) است که ساختار ملکولی شکل ۱ را دارد و به روش‌های زیر به‌کار گرفته می‌شود:



الف



ب



ج

شکل ۲- الف- میزان اثر حکاکی اسیدی تر بوسیله اسید فلوریدریک ب- یک نمونه سطح تزئین شیشه [۲۱, ۲۲].

ب) پرکننده‌ها

غیراشباع را حل یا رقیق می‌نمایند. در این روش سطح شیشه شسته می‌شود. در بعضی موارد محلول‌های حاصله برگشت پذیر هستند [۲۳].

به‌منظور بالابردن استحکام و سختی، مقاومت در برابر اسید خورنده و کاهش قیمت از پرکننده‌های متفاوتی با دانه‌بندی مناسب (میانگین ۱۰ میکرون) در مایع ماسک استفاده می‌شود. با توجه به آنکه فرمولاسیون ماسک‌های صنعتی نامشخص و متفاوت هستند، نتایج آنالیزهای شیمیایی و فیزیکی چون پرتو ایکس روبشی^۱ انجام شده بر چند نمونه ماسک‌های صنعتی داخلی و خارجی، نشانگر پرکننده‌های چون تالک و سولفور به‌میزان بیشینه ۶۰٪ مخلوط با مواد اصلاح و کمک‌کننده، هستند.

۲- پوشش‌های مورد کاربرد در فرآیند حکاکای اسیدی تر
۲-۱- تاریخچه

اولین پوشش به کار رفته برای حکاکای اسیدی شیشه ترکیبی شامل بیومن و واکس پارافینی بود که در سال ۱۶۷۳ میلادی توسط ویلیام سالمون^۳ در انگلستان به کار گرفته شد [۲۴]. با پیدایش پوشش‌های اکریلیک و خواص مطلوب آن‌ها نظیر رقیق شدن با آب، خشک شدن سریع و مقاومت به آب پس از خشک شدن استفاده از این پوشش‌ها را برای حکاکای اسیدی متداول کرد. این پوشش‌ها نخستین بار توسط اتورم^۴ معرفی و در دهه ۱۹۵۰ به‌صورت صنعتی تولید و وارد بازار شد. در سال‌های اخیر پوشش‌های نوینی نظیر کopolymerها در صنعت مورد استفاده قرار گرفتند که مناسب برای به کار بردن به عنوان پوشش محافظ در فرآیند حکاکای اسیدی بودند [۲۶، ۲۵]. این پوشش‌ها اولین بار در سال ۲۰۰۵ به‌صورت تجاری وارد بازار شدند. در دهه گذشته از حکاکای اسیدی برای ساخت لایه‌های متخلخل برای کاهش انعکاس سطح شیشه یا به‌عنوان صافی استفاده شده‌است [۲۷]. استفاده از شیشه‌های پیرکس یا بروسیلیکات در حکاکای اسیدی و همچنین نفوذ فلزات مقاوم به اسید به داخل سطح شیشه، مانند آلومینیم، به‌جای به‌کارگیری پوشش محافظ مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۰-۲۸].

ج) حلال‌ها یا رقیق‌کننده‌ها

حلال‌های متفاوتی در فرآیند حکاکای اسیدی سطح شیشه به‌کار می‌روند که به سه دسته کاربردی؛ ۱- رقیق کردن ماده خورنده، ۲- تنظیم گرانروی ماسک برای مخلوط با پرکننده و ۳- شستشو، برداشت، یا حل ماسک، تقسیم می‌شوند:

۱- حلال رقیق کننده مواد خورنده: برای کنترل خوردندگی، نرخ و عمق آن از مرسوم‌ترین حلال آب برای رقیق کردن مخلوط اسیدهای خورنده استفاده می‌شود.

۲- تنظیم گرانروی ماسک برای فرآیندهای مخلوط با پرکننده‌ها و اعمال: حلال‌های مصرفی برای تنظیم مناسب گرانروی ماسک در فرآیند ساخت آن بستگی به نوع پایه یا رزین ماسک دارند. در صورت استفاده از پلیمرهای محلول در آب مانند؛ اکریلیک‌های آب پایه، آب مقرون به‌صرفه‌ترین و زیست محیط دوست‌ترین حلال می‌باشد. ولی سرعت تخیر کندی در مقایسه با حلال‌ها دیگر دارد.

با توجه به مصرف پرکننده‌های جامد مانند: سیلیس، تالک، سولفور و غیره، به‌منظور استحکام بخشی، مانع نفوذپذیری و کاهش قیمت ماسک، از حلال‌های مختلفی در فرآیند مخلوط کردن استفاده می‌شوند. نوع و مخلوط حلال‌ها بستگی به نوع پایه و رزین ماسک دارند.

مخلوط حلال‌ها که شامل کیتون‌ها، بنزن، تینرهای فوری آلی حلقوی و غیرحلقوی و غیره، می‌شوند، در فرآیند اعمال ماسک بر روی شیشه که مرسوم‌ترین آن‌ها چاپ اسکرین می‌باشد، طراحی و مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. در بررسی‌های انجام شده در صنعت، گاهی تا ۱۰٪ حجمی از حلال استفاده می‌شود.

۳- برداشت یا حل ماسک: برای برداشتن پوشش پس از اتمام فرآیند حکاکای اسیدی اغلب از حلال یا عامل جداکننده، استفاده می‌شود، که بر اساس دو روش عمل می‌نمایند: روش اول؛ به‌کارگیری عوامل یا به اصطلاح حلال‌هایی که باعث تضعیف و تخریب ماسک از طریق ایجاد تورم^۵ در رزین پایه و یا حذف چسبندگی در فصل مشترک ماسک و شیشه می‌شوند و در برداشتن ماسک‌های ترموستی یا الاستومری کاربرد دارند. روش دوم؛ حلال‌هایی که ماسک‌های پایه ترموپلاستیکی یا پلیمری

۲-۲- خواص مورد نیاز برای پوشش محافظ (ماسک)

خواص مطلوب مورد نظر شامل: چسبندگی بالا در فصل مشترک پوشش محافظ و سطح شیشه، مقاومت به ماده یا اسید خورنده، ایجاد فیلم یکنواخت از پوشش محافظ با ضخامت کم، قابلیت حذف یا جداسازی به‌وسیله حلال مناسب، قابلیت اعمال با استفاده از فرآیندهای مختلف پوشش دهی، در صورت امکان بازیافت و هزینه کلی پایین، می‌شوند [۳۲] و [۳۱].

۲-۲-۱- چسبندگی^۵ در فصل مشترک ماسک و سطح شیشه

چسبندگی، قدرت تشکیل باند بین دو ماده مختلف می‌باشد. تنها یک نوع سازوکار نمی‌تواند چگونگی چسبیدن دو سطح را به هم به طور کامل تعیین کند. چنانچه پوشش چسبندگی بین سطحی مناسبی نداشته باشد، محلول خورنده به فصل مشترک پوشش و زیرآیند (شیشه) نفوذ کرده و فرآیند را از حالت کنترل شده خارج کرده، در نتیجه دقت و

³ William Salmon⁴ Dr. Otto Rohm⁵ Adhesion¹ X-Ray Diffraction, XRD² Swelling

ظرافت در حکاکی اسیدی کاهش خواهد یافت. سازوکارهای چسبندگی شامل موارد زیر است [۳۱، ۳۳]:

۱. جذب سطحی^۱ (برهم کنش بین مولکولی^۲ برهم کنش لیفشیتز-واندر والس^۳)
۲. تشکیل پیوندهای شیمیایی^۴
۳. درگیری مکانیکی^۵
۴. چسبندگی الکترواستاتیک^۶
۵. نفوذ^۷

در مورد پوشش‌ها سه سازوکار نخست اهمیت بیشتری دارند. به عنوان نمونه در مورد پوشش پلیمری که روی شیشه اعمال می‌شود سازوکار نفوذ در چسبندگی آن دخیل نیست. مولکول‌های پوشش باید به طور آزادانه روی سطح زیرآیند حرکت، پخش و به اصطلاح آن را تر کنند و تماس کاملی با زیرآیند ایجاد نمایند تا باندهای سطحی بتوانند تشکیل شوند (جذب سطحی). سپس باندهای شیمیایی در صورت امکان بین پوشش و سطح ایجاد می‌شوند. چنانچه پوشش در خلل و فرج زیرآیند نفوذ کرده و در نتیجه خشک شدن درگیری مکانیکی ایجاد شود چسبندگی افزایش می‌یابد [۳۴].

چسبندگی نامناسب پوشش به سطح شیشه حین فرآیند حکاکی اسیدی مشکلاتی نظیر جدایش^۸، تورم و جدایش کلی پوشش را ایجاد می‌کند. چسبندگی ضعیف می‌تواند باعث نفوذ ماده خورنده به زیر لبه‌های پوشش داده شده شود و نواحی کوچکی از پوشش را حین فرآیند حکاکی اسیدی جدا کند که به آن جدایش پوشش در لبه‌ها می‌گویند [۲۳]. برای افزایش چسبندگی و تخفیف این مشکل روش‌هایی نظیر شستشوی ۲ مرحله‌ای با استن برای زدودن آلودگی‌های آلی سطح و سپس با ایزوپروپیل الکل برای زدودن استن و یا حرارت‌دهی در دمای °C ۱۴۰-۱۲۰ در حدود ۵ دقیقه برای تبخیر آب سطحی موثر واقع می‌شود. چنانچه پختن در دمای °C ۱۵۰ انجام شود پیوندهای OH سطحی هم شکسته شده و باعث افزایش چسبندگی می‌شود. در صورت امکان برای جلوگیری از جذب سطحی دوباره آب باید بلافاصله پس از سرد شدن شیشه پوشش اعمال شود [۳۵].

در شکل‌های ۳ و ۴ عیوب محتمل حین فرآیند حکاکی اسیدی نشان داده شده است. جدایش کلی پوشش بعد از زمان مشخصی از غوطه‌وری در محلول خورنده اتفاق می‌افتد و دو سازوکار برای آن محتمل است. تورم پوشش به خاطر نفوذ محلول خورنده به داخل خود پوشش و یا نفوذ گسترده محلول خورنده به فصل مشترک پوشش و شیشه که باعث جدایش نواحی بزرگی از پوشش از سطح می‌شود [۳۶ و ۱۰]. برای تقلیل اثر دو سازوکار گفته شده علاوه بر بهینه‌کردن محلول خورنده، افزایش ضخامت پوشش و به کار بردن فلوریدریک بافرشده موثر می‌باشد. اسید فلوریدریک بافرشده زمان جدایش را به تأخیر می‌اندازد. زیرا، یون‌های HF_2^- شکل گرفته در اسید فلوریدریک بافرشده در مقایسه با یون‌های F^- موجود در محلول اسید فلوریدریک نفوذپذیری کمتری در پوشش محافظ (ماسک) دارند.

سرعت خورده شدن سطح شیشه به شدت بستگی به افزودنی‌های محلول خورنده دارد. افزودنی‌هایی مثل اسید کلریدریک و اسید نیتریک لایه‌هایی که حین حکاکی اسیدی روی سطح شیشه می‌نشینند و به طور شیمیایی در اسید فلوریدریک خنثی هستند را حذف می‌کنند. با حذف این لایه‌ها که باعث توقف یا کاهش نرخ حکاکی اسیدی می‌شوند، فرآیند حکاکی اسیدی با سرعت ثابت و بالایی انجام خواهد شد که به ما اجازه می‌دهد که نرخ خوردگی بالا با غلظت کمتری از اسید فلوریدریک داشته باشیم و این یعنی مقاومت بیشتر پوشش به جدایش [۳۷، ۱۰].

۳- انواع پوشش‌های حفاظتی یا ماسک‌ها

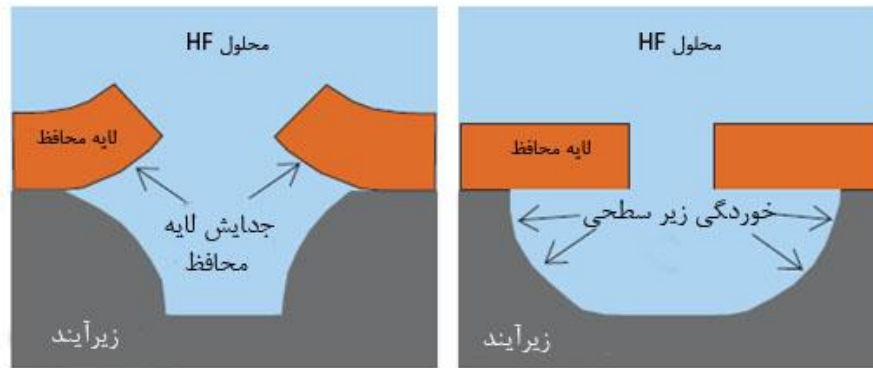
پوشش یا ماسک‌های مرسوم مورد استفاده در صنعت به سه دسته اصلی پوشش‌های پلیمری (نظیر قیر، واکس‌های پارافینی، اکریلیک‌ها)، رسوب فلزات (نظیر Au/Cr، Al/Cr و غیره) و پوشش‌های سیلیکونی (نظیر پلی‌سیلیکون، سیلیکون بی‌شکل و صفحات سیلیکونی) تقسیم می‌شوند [۳۸-۴۰]. که بحث ما در این پژوهش محدود به پوشش‌های پلیمری می‌باشد.

۳-۱- پوشش‌های سنتی و صنعتی

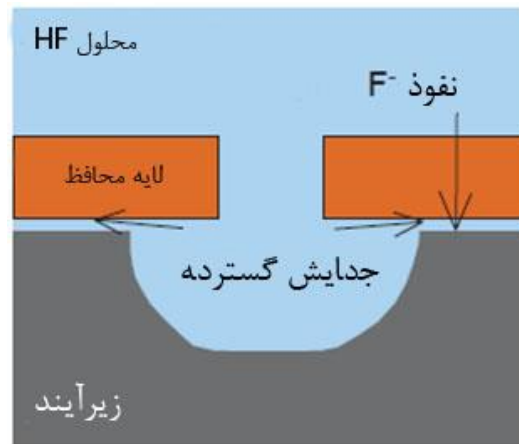
بنابر منابع مکتوب اولین پوشش به کار رفته برای حکاکی اسیدی شیشه ترکیبی شامل؛ قیر^۹ و واکس پارافینی بود که در سال ۱۶۷۳ میلادی توسط ویلیام سالمون در انگلستان به کار گرفته شد [۲۴].

⁹ Bitumen

¹ Adsorption
² Molecular interaction
³ Lifshitz-van der Waals interactions
⁴ Chemical bonding
⁵ Mechanical interlocking
⁶ Electrostatic
⁷ Diffusion
⁸ Peeling



شکل ۳- شکل سمت چپ مربوط به اثر چسبندگی ضعیف و شکل سمت راست مربوط به حکاک اسیدی در زیر لایه‌هاست در فرآیند حکاک اسیدی همسانگرد. [۳۶].



شکل ۴- جدایش کلی حین فرآیند حکاک اسیدی [۳۶].

بلند آلکلی. واکس‌های طبیعی استرهای اسید چرب و الکل‌های بلند زنجیرند. واکس‌های مصنوعی هیدروکربن‌های بلند زنجیر فاقد گروه‌های عاملی‌اند. نسبت به قیر لایه‌های نرم‌تری ایجاد می‌کند. بهترین ترکیب برای استفاده در معرق‌کاری شامل یک واحد موم زنبور عسل، یک واحد روغن حیوانی و یک واحد واکس پارافین می‌باشد [۴۱].

۳-۱-۳- آکرلیک‌ها

با پیدایش پوشش‌های آکرلیکی و خواص مطلوب آن‌ها نظیر چسبندگی خوب، خشک‌شدن سریع و مقاومت به آب پس از خشک‌شدن استفاده از این پوشش‌ها را برای حکاک اسیدی متداول کرد. این دسته از پلیمرها از طریق پلیمریزاسیون مونومرهای آکرلیکی با روش‌های مختلف به دست می‌آیند. آکرلیک‌ها برای کاربرد به عنوان پوشش حکاک اسیدی خواص مطلوب مقاومت به قلیاها و اسیدها از جمله اسید فلوریدریک و همچنین

۳-۱-۱- قیر

قیر یک ماده چسبناک، تیره و بسیار غلیظ است که هم به صورت طبیعی و هم از طریق پالایش نفت خام به دست می‌آید، ترکیب بسیار غلیظ هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه ایست (PAHs) و در مقابل نفوذ آب بسیار مقاوم است. به طور کامل در CS_2 محلول است. استفاده از آن به عنوان پوشش حکاک اسیدی به صورت مخلوط یک واحد قیر، سه واحد موم و دو واحد صمغ درخت کندور رومی می‌باشد که به وسیله ی چاپ اسکرین قابل اعمال می‌باشد [۴۱].

۳-۱-۲- واکس‌های پارافینی

واکس‌ها گروهی از ترکیبات شیمیایی هستند که در دمای محیط شکل پذیرند. غیرمحلول در آب و محلول در حلال‌های آلی غیرقطبی‌اند. تمام واکس‌ها چه طبیعی و چه غیرطبیعی ترکیبات آلی‌اند، شامل زنجیرهای

محلول های شوینده، مقاومت به نفوذ آب، چسبندگی بالا و انحلال در تینرهای متداول، مخلوط نفتی حاوی بنزن، زایلن و تولوئن می باشد [۴۲].

الف) رزین های اکریلیک گرمانرم

این نوع رزین توسط تبخیر حلال خشک می شود در نتیجه پس از خشک شدن قابلیت حل شدن در حلال خود را دارد. سریع خشک می شوند. با افزودن مونومرهای دارای گروه های عاملی اسیدی (اکریلیک و متاکریلیک اسید) چسبندگی افزایش می یابد. با افزایش جرم مولکولی مقاومت به نفوذ آب افزایش می یابد. در مخلوط حلال های آلیفاتیک و الکل های سبک حل می شوند که خواص مطلوبی برای این منظور محسوب می شوند.

ب) رزین های اکریلیک گرماسخت

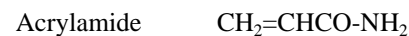
شبکه ای شدن این نوع رزین با عوامل شبکه کننده انجام می شود. نیاز به عملیات حرارتی دارد. برای مثال؛ در زمان ۳۰ تا ۱۵ دقیقه در دمای ۱۱۰-۱۷۰ °C واکنش شبکه ای شدن با رزین های آمینوپلاست به صورت زیر است:



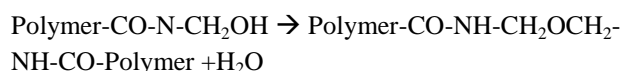
بعد از شبکه ای شدن دیگر در حلال حل نمی شوند. مقاومت به آب و مقاومت شیمیایی بالا از جمله خواص مهم آن هاست.

ج) رزین های اکریلیک گرماسخت خود پخت شونده

این نوع رزین ها دارای گروه های عاملی ای هستند که توانایی شبکه ای شدن با خود را دارند.

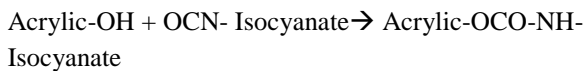


واکنش شبکه ای شدن برای این دست رزین ها به صورت زیر است:



د) رزین های اکریلیک هیدروکسیله

این گروه از رزین های اکریلیک گروه ویژه ای هستند که قابلیت شبکه ای شدن در دمای محیط را دارند (به خاطر وجود گروه های OH)، در نتیجه خواص مشابه رزین های گرماسخت دارند با این برتری که در حین شبکه ای شدن محصول جانبی تولید نمی کنند. عامل شبکه ای کننده ای این رزین ها پلی ایزوسیانات چه در شکل تک واحدی و چه در شکل الیگومر یا پلیمر دارای گروه های NCO می باشد. واکنش شبکه ای شدن که به صورت زیر است:



این واکنش می تواند با افزایش کاتالیزورهایی نظیر دی اتیل اتانل آمین یا دی بوتیلن دی لورئات قلع تسریع شود. چون واکنش شبکه ای شدن به محض مجاورت گروه های هیدروکسیل و ایزوسیانات شروع می شود یا باید گروه های ایزوسیانات را بلاک کرد که برای خارج کردن دوباره ای آن ها از این حالت نیاز به حرارت دهی ست یا باید سیستم دوجزئی طراحی کرد که پس از مخلوط شدن برای حداقل یک روز کاری قابل استفاده باشد. نسبت استوکیومتری گروه های OH و NCO در خواص نهایی بسیار تاثیرگذار است. چنانچه تولید پوشش با خواص بهینه هدف نباشد (مثل حکاکی اسیدی) از پلی ایزوسیانات کمتری استفاده می شود [۴۳].

۳-۱-۴- کوپلیمرهای حلقه ای آلفینی (COC)

این پوشش ها نخستین در دهه ۱۹۵۰ بار توسط اتورم معرفی شد و در دهه ۱۹۸۰ میلادی به صورت صنعتی از طریق واکنش های زیگلر-تاتا تولید شد [۲۵]. علاوه بر پوشش های متداولی که گفته شد پوشش های جدیدی نیز برای این کاربرد استفاده شده اند. نظیر کوپلیمرهای حلقه ای آلفینی که از طریق کوپلیمریزاسیون زنجیره ای مونومرهای حلقه ای یا کوپلیمریزاسیون حلقه گشای مبادله ۱ همراه با هیدروژن دار کردن اولین بار در سال ۲۰۰۵ عرضه شده اند و به طور صنعتی به فروش می رسند (شکل ۵) [۱]. نرخ جذب آب بسیار پایین و شفافیت بالا در حد شیشه و مقاومت حرارتی بالا از خواص مهم و مطلوب آن هاست. مقاومت به آب آن ها نسبت به اکریلیک ها و پلی کربنات ها هم بالاتر است. مقاومت بسیار بالا در برابر اسیدها و بازها و محلول حاوی حلال های غیرقطبی، کاربرد آن ها را برای حکاکی اسیدی بسیار مناسب کرده است [۴۴].

برای شبکه ای شدن نیاز به دمای پخت بین ۲۰۰ °C تا ۱۸۰ دارند.

¹ Ring-opening metathesis copolymerization

شامل ۷۵٪ ترکیبات هیدروکربنی اشباع (نظیر نرمال پارافین، ایزوپارافین و سیکلپارافین) و ۲۵٪ ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک (نظیر نفتالین و آلکیل بنزن) می‌باشد. فرمول شیمیایی آن بین $C_{10}H_{20}$ تا $C_{15}H_{28}$ متغیر است و به طور میانگین با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{23}$ نشان داده می‌شود [۴۵ و ۲۳].

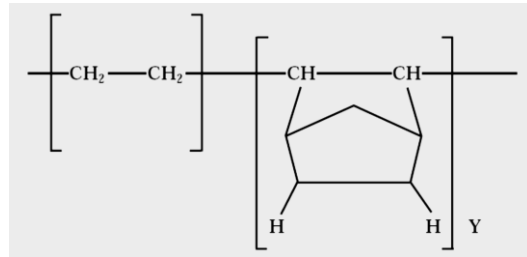
۵- چاپ اسکرین

۵-۱- معرفی چاپ اسکرین

چاپ اسکرین یکی از بهترین و در عین حال ارزان‌ترین روش‌های اعمال این نوع پوشش روی سطح شیشه می‌باشد. چاپ اسکرین دارای قابلیت‌های متمایزی نسبت به دیگر روش‌های چاپ است که آن را برای این کاربرد مناسب کرده است. قابلیت اعمال روی سطوح مختلف، داشتن فرآیند ساده که هم می‌تواند به وسیله یک مبتدی و هم از طریق یک ماشین صنعتی انجام شود، امکان استفاده برای کاربردهای پیچیده نظیر اعمال چهار رنگ مختلف روی یک سطح، اعمال ضخامت‌های مختلف و بالای پوشش روی سطح از جمله این قابلیت‌هاست. به همین دلیل این فرآیند هم می‌تواند در مقیاس صنعتی و هم در کاربردهای هنری مورد استفاده قرار گیرد که در کاربرد اخیر به آن سریگرافی^۳ می‌گویند [۴۶]. با وجود مفهوم ساده چاپ اسکرین با نگاهی عمیق‌تر به عناصر فرآیند می‌توان از ۵۳ متغیر نام برد که این فرآیند را کنترل می‌کنند که به ۸ دسته اصلی توری، فیلم، تیغه^۴، جوهر یا پوشش، فولاد ضدزنگ، خشک‌کن، زیرآیند و عوامل محیطی تقسیم می‌شوند [۴۹-۴۷].

۵-۲- کنترل ضخامت فیلم

چاپ اسکرین توانایی اعمال پوشش‌هایی با ضخامت بین ۲۵ تا $125 \mu m$ را دارد. و محدودیت روش‌های چاپ دیگر را ندارد. مسئله مهم این است که چه چیز باعث این تغییر ضخامت می‌شود. در بین عواملی که ضخامت فیلم اعمالی را تعیین می‌کنند، اندازه مش بدون شک مهم‌ترین است. با اینکه فشار، سختی، تیزی و زاویه کشیدن تیغه روی توری غیرقابل اغماض است، با این حال بیش از ۳۰٪ در مقایسه با استنسیل (۲۰٪) و مش (۵۰٪) در تعیین ضخامت فیلم تاثیرگذار نیست. بنابراین ۷۰٪ ضخامت فیلم تحت تاثیر انتخاب توری است شکل ۶ را ملاحظه نمایید [۵۰].



شکل ۵- ساختار کلی ترکیبات کopolymerهای حلقه‌ای آلفینی COC [۴۴].

۳-۲- پوشش‌های فلزی رسوبی و ماسک‌های پلیمری

در ساخت ابزار میکروسیال^۱ یا نوری که دارای سطوح محدود کوچک هستند و نیاز به سطح زبر و عمق خوردگی متفاوت تا ۶۰۰ میکرون دارند، از نشانیدن بخارات Al/Au ، Cr/Au ، Ti/Au و غیره، استفاده و سپس از ماسک‌های معروف به مقاوم به اسید فلوریدریک حساس به نور^۲، که بر پایه کopolymerهای حلقوی الفینی هستند، پوشیده می‌شوند. در سال‌های اخیر پژوهش‌های متفاوتی برای ارتقاء و کنترل این نوع پوشش‌ها و ماسک‌ها از نظر سرعت، میزان عمق و ابعاد خوردگی و غیره انجام گرفته است [۳۸، ۳-۱].

۳-۳- پوشش‌های فلزی رسوبی و ماسک‌های پلیمری

لایه‌های سیلیکونی بی‌شکل، پلیمرهای سیلیکونی یا املاح آن مانند سیلیکون‌کاربید که چسبندگی بهتری به سطوح شیشه‌ای در مقایسه با مواد شیمیایی دیگر نشان می‌دهند، به عنوان ماسک‌های مقاوم به اسید به‌ویژه در تولید ابزار دقیق و دماهای بالا ($250^{\circ}C$) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۹].

۴- برداشتن پوشش محافظ و ماسک پس از اتمام حکاکای

اسیدی

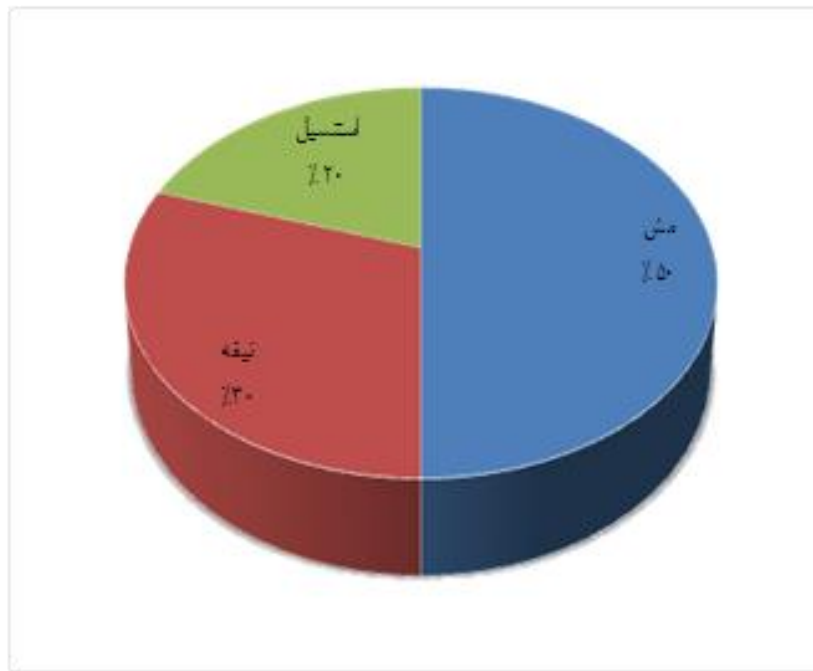
برای برداشتن پوشش پس از اتمام فرآیند حکاکای اسیدی اغلب از حلال استفاده می‌شود. با استفاده از مقدار نسبتاً زیاد از حلال، سطوح شیشه که دارای ماسک خشک‌شده می‌باشند، به وسیله روش غوطه‌وری یا پاشش شسته و حذف می‌شوند. در صنعت غالباً از گازوئیل به علت ارزان‌تر، در دسترس‌تر و کم‌ضررتر بودن استفاده می‌شود. ساختار شیمیایی گازوئیل

³ Serigraphy

⁴ Squeegee

¹ Micro-fluid

² Photosensitive



شکل ۶- عوامل تاثیر گذار بر ضخامت فیلم در چاپ اسکرین [۵۰].

۵-۳- تاثیر زیرآیند

شیشه معمولی یک ماده سخت و شکننده است که نور را از خود عبور می‌دهد. شیشه یکی از پرکاربردترین مواد در دنیاست. سطح صاف و غیرمتخلخل آن نسبت به بسیاری از عوامل مخرب مقاوم است و یک عایق خوب الکتریسیته محسوب می‌شود. انتخاب پوشش به‌علت اینکه در سطح آن نفوذ نخواهد کرد، مهم است. همچنین پوشش پس از خشک شدن باید به سختی مناسبی برسد که در مقابل سایش هنگام جابه‌جایی مقاوم باشد.

تصویر در چاپ اسکرین به سطح صاف شیشه بهتر از سطوح ناصاف منتقل می‌شود که این به‌علت تماس کامل سطح شیشه با حامل تصویر در حین فرآیند چاپ است. این قابلیت این امکان را می‌دهد که جوهر (پوشش) چنانچه از گرانروی مناسب برخوردار باشد در محدوده‌ی تصویر انتقالی حبس شده و تصاویر با دقت بالا منتقل شوند. از طرف دیگر از آنجایی که جوهر (پوشش) در شیشه نفوذ نمی‌کند دقت تصویر پایین نمی‌آید و فرآیند چاپ راحت‌تر انجام می‌شود. اما عدم وجود سازوکار چسبندگی مکانیکی قابل توجه از قدرت چسبندگی نهایی می‌کاهد [۵۱-۵۰، ۴۷].

۵-۴- مشکلات متداول

یکی از مشکلات متداول در جریان این فرآیند گرفتگی مش‌های توریست. این مشکل ناشی از انتخاب نادرست نوع پرکننده، دانه‌بندی بالای رنگدانه‌ها و پرکننده‌ها و نامناسب بودن گرانروی پوشش است. خشک شدن پوشش روی توری یکی دیگر از مشکلات اعمال با روش چاپ اسکرین است که می‌تواند ناشی از انتخاب نامناسب رزین، تنظیم نامناسب

گرانروی و اجرای نادرست روش چاپ باشد. البته مشخصه‌هایی نظیر گرانروی و خشکایی پوشش دارای حد بهینه بوده، برای مثال چنانچه پوشش گرانروی بالایی داشته باشد به راحتی از مش‌ها عبور نکرده و سطح یکنواخت و هم‌ترازی تشکیل نخواهد داد. حال آنکه اگر گرانروی پایین باشد، پوشش روی سطح جریان می‌یابد و طرح چاپ شده ثابت نخواهد ماند. همچنین اگر پوشش زمان خشک شدن پایینی داشته باشد روی توری خشک می‌شود و اگر این زمان بالا باشد پوشش اعمال شده روی سطح دیر خشک شده و در نگهداری و حمل و نقل آن مشکل ایجاد می‌شود و سطح آن آلودگی‌های محیطی را جذب کرده و کیفیت چاپ را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

۶- مزایا و معایب روش‌های مختلف

مزایای حکاکی اسیدی تر شامل؛ نسبتاً آسان و ارزان بودن، عدم آسیب رسانی به ماده، قابلیت انطباق بالا و توانایی تولید انبوه می‌باشد که در مقابل دارای معایب خوردگی غیریکنواخت در تمام جهات (غیرهمسانگرد^۱)، کنترل سخت فرآیند (حساسیت به دما)، سمیت بالای اسیدهای خورنده مایع، هزینه‌ی بالای دفع مواد شیمیایی و عدم امکان استفاده برای ایجاد نقوش بسیار ریز (میکروسکوپی) می‌باشد. در عوض حکاکی اسیدی خشک از مزایای هزینه‌ی پایین دفع مواد، عدم حساسیت به دما، شروع و پایان آبی و توانایی ایجاد نقوش میکروسکوپی بهره می‌برد. اما دارای معایب هزینه‌ی بالا (مخصوصاً ساخت نقوش

¹ Anisotropic

مشخصات فیزیکی سطح در جهت کاربردی کردن شیشه در کاربردهای ساختمانی و صنعتی به کار می‌رود. با شناخت مختصات فرآیند حکاکي اسيدی از جمله انواع روش های حکاکي اسيدی، سطوح مختلف مورد حکاکي اسيدی، انواع محلول های خورنده، نرخ خوردگی و عوامل تاثیرگذار بر آن، مثل نوع و غلظت محلول خورنده و تاثیر هم‌زدن و از طرف دیگر پوشش به کار رنده برای پوشاندن یا ماسک کردن قسمت هایی که نمی‌خواهیم خورده شوند و ویژگی هایی که این پوشش باید داشته باشد از جمله چسبندگی تر، مقاومت به محلول خورنده، قابلیت اعمال با روش های چاپ و برداشته شدن کم هزینه آن در انتهای انجام فرآیند و بررسی مشکلاتی که می‌تواند ناشی از انتخاب نادرست پوشش باشد بتوان در آینده به پوشش بهینه برای این منظور دست یافت.

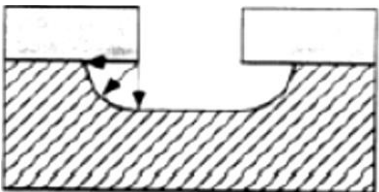
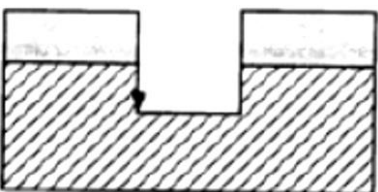
میکروسکوپی)، عدم توانایی تولید انبوه، تخریب یونی، وجود باقی‌مانده روی سطح و انطباق پایین یا عدم انطباق می‌باشد. جدول ۲ تفاوت‌های عمده‌ی روش‌های حکاکي اسيدی تر و خشک را به طور خلاصه بیان می‌کند [۵۳-۵۲، ۷، ۲].

۷- نتیجه‌گیری

فرآیند حکاکي اسيدی شیشه که مخصوصاً در این مقاله به آن پرداخته شد اهمیت صنعتی ویژه‌ای دارد، از آن‌رو که هم برای ایجاد نقوش پایدار و هم برای تغییر در خواص عبوردهی نوری و تغییر

¹ Residues

جدول ۲- مقایسه حکاکي اسيدی خشک و تر [۷].

حکاکي اسيدی تر	حکاکي اسيدی خشک	
$> 3 \mu\text{m}$	$< 100 \text{ nm}$	اندازه فرورفتگی‌ها
		پروفایل خوردگی
همسانگرد ^۲	غیرهمسانگرد	
شیمیایی	گاز واکنش‌دهنده	ماده خورنده
بالا	قابل قبول، قابل کنترل	سرعت خوردگی
بالا	قابل قبول، قابل کنترل	انتخاب پذیری
کم	بالا	هزینه تجهیزات
بالا	قابل قبول، قابل کنترل	توانایی تولید

² Isotropic

1. A. Berthold, P. M. Sarro and M. J. Vellekoop. "Two-step glass wet-etching for micro-fluidic devices", Proceedings of the SeSens Workshop, Veldhoven, The Netherlands, **2000**.
2. J. M. Nagarah and D. A. Wagenaar. "Ultradeep fused silica glass etching with an HF-resistant photosensitive resist for optical imaging applications", J. Micromech. Microeng., 22.3, 035011, **2012**.
3. S. J. Baldock, N. J. Goddard, and P. R. Fielden. "Fabrication of glass micro-devices using a fluorosilicic acid etching technique" Proc. Micro Technol., Germany, 615-620, **2000**.
4. J. Lee, and S. Kim, "Effect of HF and Plasma Treated Glass Surface on Vapor Phase-Polymerized Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Thin Film: Part I, 6.4, 211-214, **2013**.
5. J. Lee and S. Kim, "Effect of HF and Plasma Treated Glass Surface on Vapor Phase-Polymerized Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Thin Film: Part II", 6.4, 215-219, **2013**.
6. C. Illiescu, F. E. H. Tay, "Wet Etching of Glass", Semiconductor Conference CAS 2005 Proceedings Vol. 1, IEEE, 35-44, **2005**.
7. C. Illiescu, K. Tan, F. E. H. Tay, and J. Miao, "Deep wet and dry etching of Pyrex glass: A review", Sens. Actuators, A, 143, 154-161, **2008**.
8. C. Illiescu, F. E. H. Tay, J. Miao, "Strategies in deep wet etching of Pyrex glass", Sens. Actuators, A, 133, 395-400, **2007**.
9. N. Pekas, Q. Zhang, M. Nannini and D. Juncker, "Wet-etching of structures with straight facets and adjustable taper into glass substrates", Lab Chip, 10, 494-498, **2010**.
10. N. S. Sangaj, V. C. Malshe, "Permeability of polymers in protective organic coatings", Prog. Org. Coat., 50.1, 28-39, **2004**.
11. J.M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, G. Fantozzi, "HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties", J. Eur. Ceram. Soc., 29, **2009**.
12. M. Johnson, W. Sándor, E. Arzi, "The Crystal Structure of Deuterium Fluoride", Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. (Crystallography and Crystal Chem.), 31.8 1998-2003, **1975**.
13. A. Witvrouwa, B. Du Boisa, P. De Moora, A. Verbista, C. Van Hoofa, H. Bendera, Kris Baerta, "A comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal", Micromachining and Microfabrication Process Technology VI: Santa Clara, 18-20, **2000**.
14. S. P. Garcia, H. Bao, M. A. Hines, "Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants", Surf. Sci., 541.1, 252-261, **2003**.
15. J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J. P. Cuer, "Fluorine Compounds, Inorganic", in Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Weinheim, Wiley-VCH, **2005**.
16. W. Weinreich, J. Acker, I. Graber, "Determination of total fluoride in HF/HNO₃/H₂SiF₆ etch solutions by new potentiometric titration methods", Talanta 71, 1901-1905, **2007**.
17. D. M. Knotter, "Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions", J. Am. Chem. Soc., 122.18, 4345-4351, **2000**.
18. "Etching with Hydrofluoric Acid", www.microchemicals.eu/technical_information, Revised: **2010**.
19. J. W. Kim, D. S. Kang, H. Y. Lee, S. H. Lee, S. W. Ko, J. S. Ro, "Change of Surface and Electrical Characteristics of Silicon Wafer by Wet Etching(1) - Surface Morphology Changes as a Function of HF Concentration", Korean J. Maters. Res., 23(6), **2013**.
20. S. T. Tso, J. A. Pask, "Reaction of glasses with hydrofluoric acid solution", J. Am. Ceram. Soc, 65(7), 360-362, **1982**.
21. R. Bender, "Brilliant Glass", www.building conservation.com, **2015**.
22. "Collectors Glass Terminology & Facts", The House of Glass, **2014**.
23. A. Bahadorimehr, B. Y. Majlis, "Fabrication of Glass-based Microfluidic Devices with Photoresist as Mask", Electron. Electr. Eng., no. 10(116), **2011**.
24. W. Salmon, "Polygraphice or The Art of Drawing, Engraving, Etching, Limning, Painting, Washing, Varnishing, Colouring and Dying", Vol. 2, , Villanova University, 1701.
25. R. Lamonte, D. McNally, "Cyclic olefin copolymers", Adv. Mater. processes, 159.3, 33-36, **2001**.
26. M. Bu, T. Melvin, G. Ensell, J. S. Wilkinson, A. G. R. Evans, "New deep glass etching technology", Eurosensors XVII, Guimares, Portugal, 21-24, **2003**.
27. Y. C. Zhang, "Preparation and Characterization of Porous Silica Antireflective Thin Film on Glass Substrates by Chemical Etching", Adv. Mater. Res., vol. 860, 903-906, **2014**.
28. S. W. Youn, C. G. Kang, "Maskless pattern fabrication on Pyrex 7740 glass surface by using nano-scratch with HF wet etching", Scripta Mater., 52, 117-122, **2005**.
29. H. Ryu, P. K. Kim, G. Lim, "Advanced glass etching method exhibiting the controllable etch stop using metal etchant", J. Micromech. Microeng., 22(12), 125010, **2012**.
30. C. Ilescu, K. L. Tani, F. E. H. Tay and J. Miao, "Deep wet and dry etching of Pyrex glass: a review", Proc. the ICMAT (Sym. F), Singapore, **2005**.
31. K. M. Liechti, S. T. Schnapp, J. G. Swadener, "Contact angle and contact mechanics of a glass/epoxy interface", Int. J. Fracture, 86, 361-374, **1997**.
32. M. Shikida, "A model explaining mask-corner

- undercut phenomena in anisotropic silicon etching: a saddle point in the etching rate diagram", *Sens. Actuators*, 97-98, 758-763, **2002**.
33. K. Kendall, "Adhesion: Molecules and Mechanics", *Science*. 263 (5154), 1720-5, **1994**.
 34. A. V. Pocius, "The mechanics of adhesion", *Adhes. Sci. Eng.*, vol. 1, Elsevier, **2002**.
 35. A. Bahadorimehr, B. Y. Majlis, "Fabrication of Glass-based Microfluidic Devices with Photoresist as Mask", *Electron. Electr. Eng.*, 116.10, 45-48, **2011**.
 36. Etching with Hydrofluoric Acid, www.microchemicals.com, Revised, **2013**.
 37. "Oil Sands - Glossary", *Oil Sands Royalty Guidelines*, Gov. of Alberta, **2008**.
 38. J. Y. Jin, S. Yoo, J. S. Bae, Y. K. Kim, "Deep wet etching of borosilicate glass and fused silica with dehydrated AZ4330 and a Cr/Au mask", *J. Micromech. and Microeng.*, 24.1, 015003, **2013**.
 39. Q. Wang, D. Yugang, L. Bingheng, D. Yucheng and T. Yiping, "Imprint template fabrication based on glass wet etching using a soft etching mask", *J. Micromech. and Microeng.* 16.3, 564, **2006**.
 40. C. Illiescu, J. Jing, F. E. H. Tay, J. Miao and T. Sun, "Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution", *Surf. Coat. Technol.*, 198(1-3), 314-8, **2005**.
 41. W. Riemenschneider, H. M. Bolt, "Esters, Organic", *Ullmann's Encycl. of Ind. Chem.*, Weinheim, Wiley-VCH, **2005**.
 42. H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, ed. by P. K. T. Oldring, "Resins for Surface Coatings", (Vol. I, Acrylics & Epoxies), 2nd ed., John Wiley & Sons, **2001**.
 43. Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, "Organic Coatings: Science and Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, **2007**.
 44. E. Beer, S. Drost, F. Becky, K. Trombley, "The Benefits of Cyclic Olefin Copolymer", *Pharm. and Med. Pack. News*, **2004**.
 45. S. B. Hoff, "Screen printing: a contemporary approach", 1st ed., Cengage Learning., **1997**.
 46. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). "Toxicological profile for fuel oils", U.S. Dept. of Health and Human Services, Pub. Heal. Ser., **1995**.
 47. R. H. Leach, "The Printing Ink Manual", 3rd ed., **1993**.
 48. C. Palmonari, A. Tenaglia, E. Rastelli, A. Albertazzi, R. Fornaciari, "Rheological study to test a new formulation of silk screen paint", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 39, no.5, 627-630, **2000**.
 49. H. Debeda-Hickel, C. Lucat, F. Menil, "Influence of the densification parameters on screen-printed component properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2115-2119, **2005**.
 50. F. Elyseu, A. M. Bernardin, "Tonality variation in ceramic tile silkscreen decoration: Effect of ink density and mesh opening gradient", *Dyes Pigments*, 95(2), 427-430, **2012**.
 51. P. Sao Marcos, J. Mart, T. Trindade, J. A. Labrinch, "Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles", *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 197, 125-131, **2008**.
 52. E. Chen, "III. Wet and Dry Etching", *Appl. Phys.* 298r, 2-14, **2004**.
 53. K. R. Williams, R. S. Muller, "Etch rates for micromachining processing", *J. Microelectromech. Sys.*, IEEE, vol. 5, no.4, 259-269, **1996**.