



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 01057**

(22) Data de depozit: **17.12.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2013** BOPI nr. **12/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.06.2011** BOPI nr. **6/2011**

(73) Titular:  
• **OPTOELECTRONICA 2001 S.A.**,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• **NECȘOIU TEODOR**,  
ALEEA AV.LT.GHEORGHE M.STĂLPEANU  
NR.1, BL.1, SC.1, ET.10, AP.37, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• **IORDACHE MARIAN**, BD.CHIȘINĂU  
NR.11, BL.A 3 BIS, SC.B, AP.72,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **PELTEACU MIHAELA**, STR.BUJORILOR  
NR.5, BL.B 21, SC.B, AP.13, MĂGURELE,  
IF, RO;  
• **SOBETKII ARCADIE**, ȘOS.COLENTINA  
NR.18, BL.9 A, SC.1, ET.9, AP.37,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 4434191; US 2348704**

(54) **PROCEDEU DE CORODARE A ELEMENTELOR  
NANOMETRICE ÎN VAPORI COROSIVI**



# RO 126413 B1

1 Inventția se referă la realizarea unui procedeu de obținere a elementelor nanometrice  
din sticlă optică, cum ar fi microlentile, griduri, reticule de dimensiuni între 400 și 600 nm,  
3 printr-un procedeu de corodare a sticlelor optice, destinat miniaturizării sistemelor optice,  
optoelectronice, optomecanice, de microdispozitive, microconectoare pentru fibră optică, și  
5 a microsenzorilor.

Inventția are în vedere obținerea de elemente micrometrice din sticle optice prin coro-  
7 dare în vapori corosivi, care este mult mai performantă și de o acuratețe cu mult superioară  
corodării în substanțe chimice.

9 Reușita corodării în vapori se datorează îndepărtării eficiente, din cavitățile  
nanometrice formate, a produselor rezultate în urma corodării și micșorarea efectului de  
11 subcorodare, ce duc la obținerea elementelor nanometrice.

Deși cunoscut de multă vreme ca procedeu de prelucrare, de exemplu, din lucrarea  
13 **“Microoptics technology fabrications and applications of lens arrays and devices”** de  
Nicholas F. Borrelli, în care este redat un procedeu de corodare a sticlei optice borosilicat,  
15 corodarea chimică a dobândit în ultimii cincizeci de ani o largă aplicabilitate, mai ales în  
microtehnică, datorită capacității sale de a realiza structuri foarte fine pe adâncimi mici sau  
17 în straturi subțiri, precum și a insensibilității preciziei obținute față de structura și proprietățile  
mecanice, magnetice etc. ale materialului prelucrat.

19 În varianta selectivă, corodarea chimică poate fi aplicată cu scopul configurării în strat  
superficial, cunoscută sub denumirea de gravare, sau pe întreaga grosime a semifabricatului,  
21 cunoscută ca decupare.

Selectivitatea atacului chimic este asigurată de un strat de protecție (fotorezist), care  
23 împiedică acțiunea substanței de corodare în anumite zone.

În același scop, se folosesc și metodele: corodare prin imersie, agitare cu palete și  
25 pulverizare, prezentate în lucrarea menționată mai sus.

De asemenea, din brevetul **US 4434191**, se cunoaște modificarea suprafețelor de sticlă  
27 prin utilizarea coroziunii controlate, pentru reducerea reflexiei sticlelor oftalmice și optice pe  
bază de silicați, care constă în tratarea suprafeței de silicat la 20°C cu o soluție apoasă cu  
29 pH 7,0...8,5, care conține un electrolit cu o constantă de disociere mai mare de  $10^{-6}$  și care  
conține un cation polivalent, tratamentul de corodare a suprafeței având o durată de circa  
31 9...12 h, la o temperatură de 20...100°C. Electrolitul este  $\text{Na}_2\text{HAs}_2\text{O}_4$  sau  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  cu o  
concentrație de 0,02...1 M și cationul polivalent este  $\text{Al}^{+3}$  cu o concentrație de  $3 \times 10^{-4}$  la  $1 \times 10^{-3}$  M.

33 Din brevetul **US 2348704**, se cunoaște un procedeu de tratare cu acid fluorhidric a  
suprafețelor de sticlă. În descrierea invenției, sunt redată rezultatele obținute pentru  
35 corodarea sticlei cu diferite concentrații de acid fluorhidric la durate de timp de la 30 s la 5  
min, la temperaturi de la 5 la 85°C, care constau în obținerea unor suprafețe de sticlă cu  
37 reflectanță crescută, posibil datorită decapării parțiale sau totale a siliciului de către acidul  
fluorhidric.

39 Indiferent de metoda folosită, mișcările realizate de instalație trebuie să asigure  
înlăturarea eficientă a produselor de corodare.

41 Performanțele procedeuului de corodare sunt apreciate după câteva criterii unanim  
acceptate, și anume: toleranța la dimensiune, atacul lateral, rezoluția și acuratețea marginilor  
43 piesei. Parametrii procedeuului de corodare, de care depind performanțele și  
reproductibilitatea acestuia, sunt: compoziția, pH-ul, debitul, temperatura soluției de corodare  
45 și timpul de corodare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a îmbunătăți domeniul  
47 microopticii, cu ajutorul unui procedeu care să permită producția de masă a matricelor optice  
bidimensionale miniaturizate.

# RO 126413 B1

Ideea care a stat la baza acestui brevet a fost determinată de cerințele pieței, legate de obținerea de elemente micrometrice din sticlă optică borosilicat, și de tendințele pe plan mondial și din țară în acest domeniu. În acest sens, s-a dezvoltat un procedeu de realizare a unor elemente microoptice refractive (convexe și concave), din sticlă optică, prin litografierea cu expunere în UV, care are la bază corodarea în vapori corosivi. Procedeu de corodare în vapori este mai ieftin, dar cu performanțe tehnice mai mici decât corodarea în plasmă (Deep reactive-ion etching -DRIE). Toate inovațiile în aceste domenii pot fi introduse în producția de masă numai în condițiile reducerii costurilor de exploatare de mai multe zeci de ori, în condițiile în care performanțele vor fi îmbunătățite corespunzător.

Astfel, invenția se referă la un procedeu de corodare în vapori corosivi a sticlei optice borosilicat, pentru obținerea elementelor micrometrice, care include următoarele etape: depunerea pe suprafața unei plăci din sticlă optică a unei măști din fotorezist prin centrifugare la viteza de 1500 rot/min, uscarea fotorezistului în cuptor cu radiație IR la 80°C, expunere în lumina UV, dezvoltarea fotorezistului în soluție de 0,7% de KOH, uscarea prin centrifugare la viteza de 2000 rot/min, uscarea măștii de fotorezist în cuptor cu radiație IR la 120°C, corodarea în vapori de fluorură de amoniu cu acid fluorhidric într-o concentrație de 7:1, spălare, uscare, înlăturare a măștii de fotorezist în soluție de 10% de KOH, spălare și uscare.

De preferință, în procedeu conform invenției, masca de fotorezist este formată din 5 măști suprapuse din fotorezist cu dimensiuni crescătoare.

În procedeu conform invenției, sticla optică este de preferință un borosilicat cu transmisie de 330...2100 nm, indice de refracție de 1,5168,  $n_e = 1,51872$ , densitate de 2,51 g/cm<sup>3</sup> la 20°C, dilatare termică liniară  $7,1 \times 10^{-6}$ , rezistența la aciditate SR 1, rezistența alcalină AR 2.

Este preferată folosirea procedurii de corodare în vapori corosivi din punct de vedere economic și financiar, și de specificat că acest procedeu permite realizări de microelemente (de ordinul nanometric, și anume între 400 și 600 nm), față de corodarea în baie de soluții chimice (fig. 3) în care realizarea de microelemente (3...5 μm - fig. 1) este mai puțin elaborată, datorită materialului corodat ce nu poate fi eliminat din cavitatea formată.

Procedeu ce face obiectul prezentei invenții facilitează realizarea unor elemente microoptice cu investiții reduse și cu rezultate superioare.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- reducerea costurilor de producție;
- performanțele vor fi îmbunătățite corespunzător;
- multitudinea de copii.

În continuare, sunt prezentate fig. 1, 2, 3 și 4, care reprezintă procedeu de corodare în vapori și schemele de realizare ale acestuia:

- fig. 1, realizarea de microelemente (de dimensiuni cuprinse între 3 și 5 μm);
- fig. 2, corodarea suportului în vapori de acid (1 - fotorezist, 2 - sticlă optică BK7, 3 - vapori soluție de corodat);
- fig. 3, corodarea în baie (1 - agent corodant (direcțiile de atac), 2 - fotorezist, 3 - crom, 4 - suport);
- fig. 4, corodare multiplă nanometrică (1 - fotorezist, 2 - crom, 3 - sticlă optică BK7);
- fig. 5, centrifuga (1 - placa de borosilicat, 2 - cuva de protecție, 3 - motor electric);
- fig. 6, baia de corodare (1 - suport, 2 - vapori, 3 - placa de corodat, 4 - încălzitor, 5 - apă caldă (T°C), 6 - soluția de corodat, 7 - cuvă, 8 - vas).

După mai multe experimentări, încercări, vizualizări și măsurători, s-a ajuns la concluzia că, pentru o mai bună execuție și realizare a nanoelementelor proiectate, corodarea în vapori este cea care ne poate da excelența de care avem nevoie.

# RO 126413 B1

1 Pentru aceasta, este necesară luarea unor măsuri ce trebuie aprioric luate din punct  
de vedere al calității ambientale și a aerului, protecției muncii, cât și a protecției mediului.

3 Operația de corodare se va executa într-o cameră izolată cu perdea de aer, pentru  
fiecare instalație va exista câte o hotă de flux laminar de aer, dar și câte o gură de aerisire  
5 și evacuare atât pentru calitatea operației, a produsului, dar și pentru sănătatea operatorului.

7 Corodarea este operația finală dintr-un șir lung de alte operații de pregătire a materia-  
lului de corodat, pentru realizarea unor elemente de dimensiuni nanometrice, în cazul nostru,  
sticla, ce va fi folosită la realizarea unor produse pentru sisteme optice, optoelectronice,  
9 miniaturizării în automatizări etc.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

11 **Exemplu.** S-au folosit plăci de borosilicat cu transmisie de 330...2100 nm, indice de  
refracție de 1,5168,  $n_e = 1,51872$ , densitate de 2,51 g/cm<sup>3</sup> la 20°C, dilatare termică liniară  
13  $7,1 \times 10^{-6}$ , rezistența la aciditate SR 1, rezistența alcalină AR 2.

15 Operatorul care va executa operația (pe flux tehnologic) odată intrat în incintă se va  
echipa corespunzător cu halat, botoși, mască, mănuși pentru fiecare mânăuire, chiar și cu  
meșa de tifon pe cap.

17 Toate aceste măsuri trebuie luate pentru protecție atât din punct de vedere al calității  
acurateței, cât și al sănătății.

19 Placa de borosilicat, realizată conform cerințelor optice, se va degresa cu alcool etilic,  
cu ajutorul unei lavete de bumbac 100%, apoi se va așeza într-o carcasă închisă și curată.  
21 Se trece apoi la degresarea instalației de acoperire cu fotorezist. Operația de acoperire se  
va executa cu ajutorul unei centrifuge cu viteză mare de rotație. Viteza mare de rotație tre-  
23 buie să ne asigure realizarea unei pelicule de fotorezist cât mai omogene și cât mai uniformă  
pe toată suprafața plăcii. Viteza va fi de 1500...3000 rot/min.

25 Această operație este foarte importantă în economia procesului, deoarece având în  
vedere realizarea de elemente de ordin nano, acuratețea este primordială (fig. 5).

27 După degresarea instalației, se scoate placa din carcasa de protecție și se așază pe  
suportul centrifugii, se va asigura degresarea de eventualele particule nedorite, cu ajutorul  
29 unei pensule antistatice și cu un jet de acetonă. Mânăuirea se face cu mănuși de protecție.

31 Se execută apoi depunerea de fotorezist prin centrifugare, cu ajutorul unui picurător  
sau al unei seringi, în timp ce placa se va roti cu o viteză de minimum 1500 rot/min.

33 După depunere, placa se va introduce într-un cuptor pentru uscarea și în același timp  
pentru evitarea de depunere a altor particule ce ar putea influența acuratețea corodării.  
Cuptorul va genera o temperatură de 60...80°C, controlabilă.

35 Pe durata uscării fotorezistului, se pregătește instalația de expunere și aliniere după  
o mască proiectată. Aceasta se va curăța și degresa cu o pensulă antistatică și alcool etilic.  
37 Instalația și operația de expunere se vor afla sub o protecție cu o hotă cu flux de aer laminar,  
cât și cu o gură de aerisire și evacuare. Manipularea plăcii se va face cu mănuși de protecție.

39 Placa de borosilicat acoperită cu fotorezist se așază sub microscop, se elimină  
particulele, se aliază după mască, apoi se expune la lampa cu radiații ultraviolete. Timpul  
41 de expunere va fi cronometrat, pentru o eventuală corecție a acestuia. După expunere, placa  
este gata în vederea dezvoltării fotorezistului.

43 Trebuie subliniat faptul că expunerea are rolul de a defini elementele ce vor fi corodate.

45 Dezvoltarea fotorezistului se va executa în baie de hidroxid de potasiu (KOH) în  
soluție cu concentrație de 0,7%.

47 Se va spăla cu apă distilată și apoi se va usca prin centrifugare și nu cu ajutorul unei  
lavete. Se va face un control vizual la microscop și după caz se vor relua dezvoltarea și  
uscarea până ce elementele dorite sunt definite.

# RO 126413 B1

Toate aceste operații de dinaintea corodării au fiecare rolul lor în obținerea acurateții și definirea elementelor dorite, prin înlăturarea tuturor impurităților de pe suprafața de corodat.	1
Operația de corodare devine din acest moment foarte importantă, deoarece riscul de eșec este foarte mare, dacă celelalte operații nu au fost corespunzător executate.	3
Corodarea se va executa într-o incintă protejată, cât și aerisită prin evacuare.	5
Se va pregăti vasul cu soluția de corodat prin spălare cu apă distilată, apoi se introduce soluția.	7
Soluția de corodat trebuie să aibă o putere de corodare adecvată materialului de corodat, să aibă o virulență asupra materialului, controlată prin concentrație. În acest caz, s-a folosit o concentrație de 7:1 de acid fluorhidric în amestec cu fluorură de amoniu.	9
Vasul cu soluția pregătită în concentrația dorită se așază într-o cuvă cu apă distilată, prevăzută cu încălzitor electric (fig. 6). Încălzitorul are rolul de a încălzi apa la o temperatură pentru a grăbi sau influența virulența corodării.	11
Pe vasul cu soluția de corodat, se așază suportul pentru placa de borosilicat, curățată și degresată. După așezarea plăcii pe suportul băii de corodare, se va începe cronometrarea timpului de corodare, în vederea unei eventuale corectări a corodării, după un nou control vizual sub microscop.	13
De specificat, pentru această operație, sunt măsuri de protecție a muncii, care țin de lucrul, manipularea și depozitarea materialelor corosive din legislația și normativele actualizate.	15
După corodare, placa se va spăla și usca. Spălarea se va face cu apă curentă, apoi placa se va introduce în apă distilată. Uscarea se va face prin centrifugarea și nu cu laveta de bumbac.	17
Controlul piesei corodate se va face sub microscop, pentru eventuala corectare a corodării. Se va verifica acuratețea corodării, a liniarității neîntrerupte, a punctelor, a rupturilor.	19
Dacă corodarea a reușit, se va trece apoi la îndepărtarea fotorezistului rămas de pe placa prin developare, în soluția de hidroxid de potasiu 10%, de această dată.	21
Această operație se va repeta ori de câte ori este nevoie, pentru ca placa și elementele realizate prin corodare să devină din punct de vedere al acurateții calitative, prin curățarea de toate impuritățile. Trebuie avută în vedere și acuratețea optică a plăcii și a elementelor realizate, verificarea executându-se la microscop.	23
Timpul pentru developare variază. Dacă la developarea dinaintea corodării, timpul va fi de 1...3 min, la developarea finală, timpul va depăși 15 min.	25
Timpul de corodare va varia și el în funcție de concentrația soluției, de viteza de acțiune a acesteia, dată de căldura indusă soluției, de adâncimea de corodare.	27
Avantajele corodării în vapori sunt directe în ceea ce privește acuratețea elementelor micro, de faptul că soluția de corodat se degradează mult mai lent. Controlul acesteia este mai eficient în cazul nostru față de corodarea în baie în care intervine și manipularea plăcii în baie. Deci există mult mai multe avantaje față de corodarea în baie, datorită contactului redus, cât și a manipulării cu placa în timpul corodării.	29
	31
	33
	35
	37
	39

# RO 126413 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de corodare în vapori corosivi a sticlei optice borosilicat, pentru obținerea elementelor micrometrice, **caracterizat prin aceea că** include următoarele etape: depunerea pe suprafața unei plăci din sticlă optică a unei măști din fotorezist prin centrifugare la viteza de 1500 rot/min, uscarea fotorezistului în cuptor cu radiație IR la 80°C, exponare în lumina UV, dezvoltarea fotorezistului în soluție de 0,7% de KOH, uscarea prin centrifugare la viteza de 2000 rot/min, uscarea măștii de fotorezist în cuptor cu radiație IR la 120°C, corodarea în vapori de fluorură de amoniu cu acid fluorhidric într-o concentrație de 7:1, spălare, uscare, înlăturare a măștii de fotorezist în soluție de 10% de KOH, spălare și uscare.

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** masca de fotorezist este formată din 5 măști suprapuse din fotorezist cu dimensiuni crescătoare.

13

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** sticla optică este un borosilicat cu transmisie de 330...2100 nm, indice de refracție de 1,5168,  $n_e = 1,51872$ , densitate de 2,51 g/cm<sup>3</sup> la 20°C, dilatare termică liniară  $7,1 \times 10^{-6}$ , rezistența la aciditate SR 1, rezistența alcalină AR 2.

15

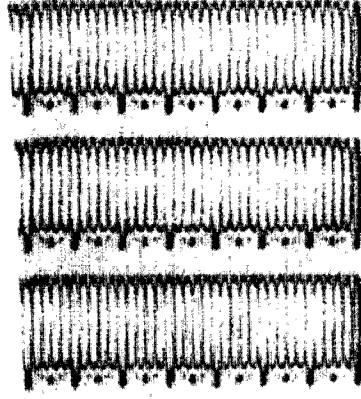


Fig. 1

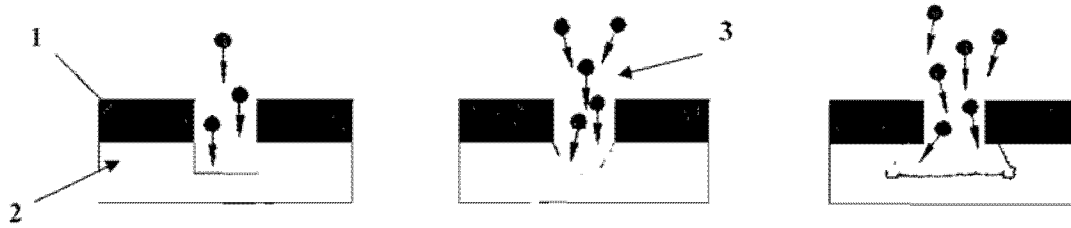


Fig. 2

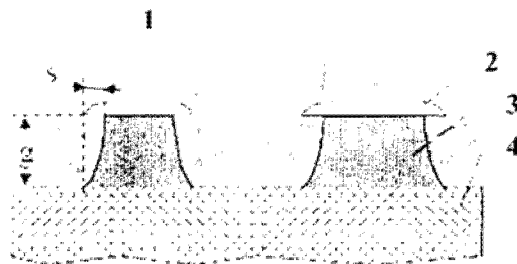


Fig. 3

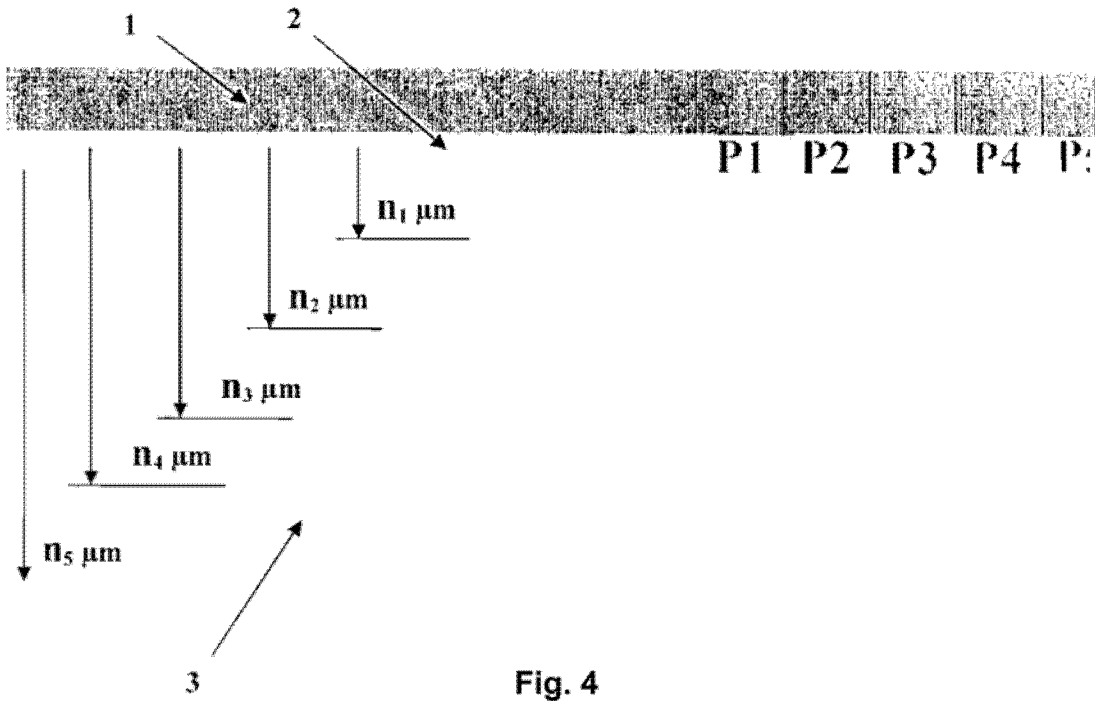


Fig. 4

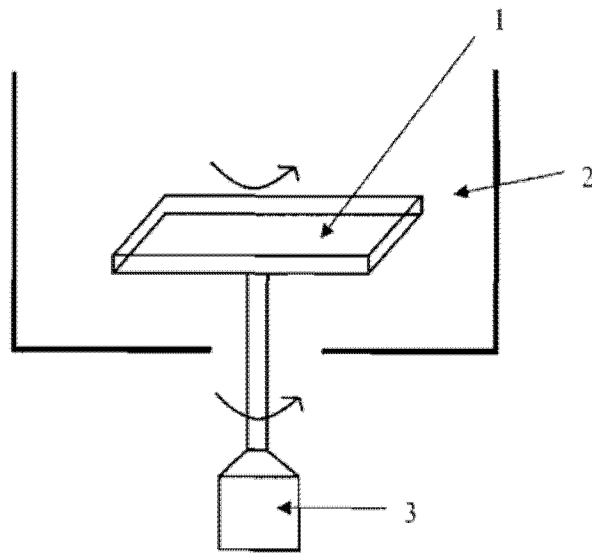


Fig. 5



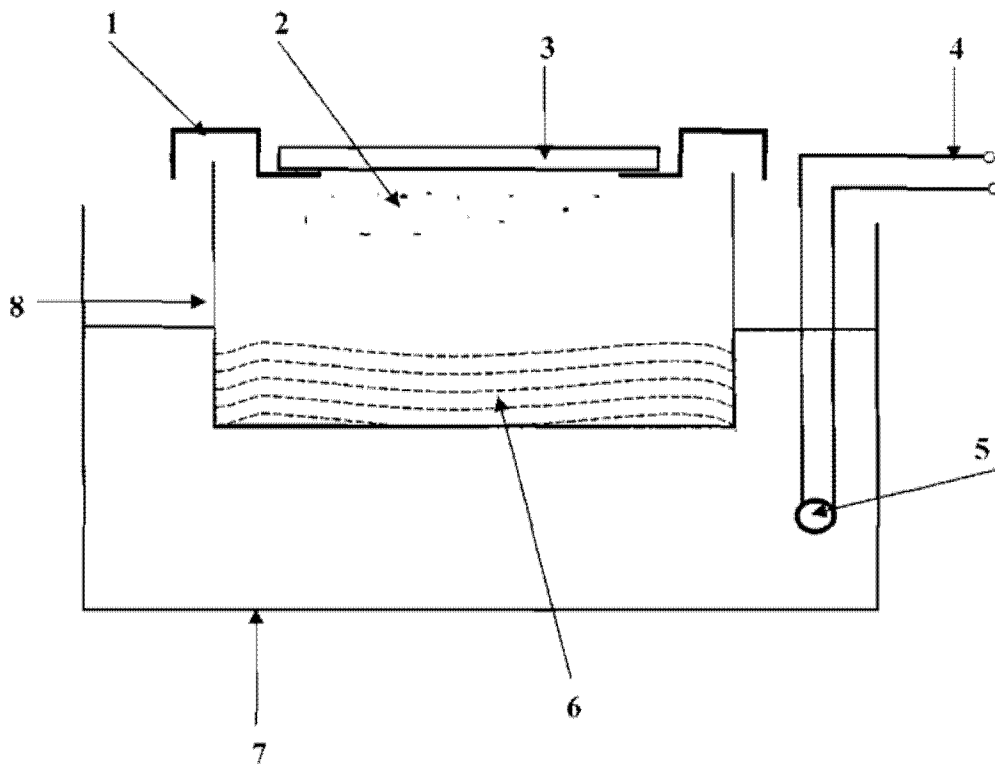


Fig. 6

