

Verfahren zur Herstellung strukturierter Glasartikel durch alkalische Ätzung

Gebiet der Erfindung

- 5 Im Allgemeinen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Glasartikeln, insbesondere von Glasartikeln mit strukturierten Glasoberflächen durch Ätzprozesse. Im Speziellen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Glasartikeln durch Ätzen von Glas in wässrigen, alkalischen Lösungen.
- 10 In vielen Bereichen ist eine präzise Bearbeitung, beispielsweise in Form einer Strukturierung von transparenten, opaken oder undurchsichtigen Glas- oder Glaskeramikelementen relevant. Bei vielen Anwendungen werden dabei exakte Strukturen im Größenbereich weniger Mikrometer benötigt. Abhängig von der jeweiligen Anwendung kann es sich bei den benötigten Strukturen um Aussparungen, Vertiefungen, Kanäle mit verschiedenen Querschnittsformen oder um Freiformen
- 15 handeln. Somit besteht ein Bedarf an Strukturierungsverfahren, welche eine hohe Flexibilität bezüglich der Form ermöglicht, gleichzeitig jedoch nur geringe Abweichungen bezüglich der Abmessungen und Beschaffenheit der erhaltenen Strukturen aufweist.
- 20 Aus dem Stand der Technik sind hierbei verschiedene Verfahren zur Glasstrukturierung bekannt. So beschreibt die DE 10 2013 103 370 A1 ein Verfahren zur Mikroperforation von Glassubstraten, bei dem die gewünschten Strukturen durch eine Kombination von Laserbestrahlung und anschließendem Ätzprozess erhalten werden. Hierbei wird das Material in den Bereichen, die zuvor einer Laserbehandlung unterzogen wurden, durch einen Ätzprozess entfernt.
- 25 Weiterhin sind Strukturierungsverfahren bekannt, bei denen Material in einem Ätzprozess in saurer, wässriger Lösung abgetragen wird. Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, dass aufgrund der geringen Ausmaße der zu erzeugenden Strukturen kein oder nur ein geringfügiger Austausch der Ätzlösung stattfindet. Dies führt zu einer lokalen Sättigung der Ätzlösung durch die bereits ausgelösten
- 30 Bestandteile und führt zu einem baldigen Stillstand oder zumindest zu einer erheblichen Verlangsamung des Ätzprozesses innerhalb der zu erzeugenden Strukturen. Da beim Ätzen der oberflächennahen Bereiche dieser Effekt nicht auftritt, erfolgt die Ausbildung

eines Ätzkegels, d.h. eine konische Aufweitung der zu erzeugenden Struktur. Die Ätzrate steigt im Laufe des Prozesses wieder, sobald sich das innere Volumen hierdurch vergrößert und somit ein Lösungsaustausch der Ätzlösung ermöglicht wird. Als Folge der ungleichmäßigen Ätzrate während des Prozesses werden kleine Anschnittwinkel
5 erhalten. Weiterhin sind einige Glassorten nicht zur Ätzung in sauren Medien geeignet.

Die DE 10 2013 103 370 A1 beschreibt einen Ätzprozess zur Glasstrukturierung in einem basischen Ätzmedium. Jedoch weist auch dieser Prozess nur sehr geringe Ätzraten von unter 8 μm pro Stunde auf. Weiterhin besteht auch hier das oben beschriebene Problem einer lokalen Sättigung der Ätzlösung innerhalb der Strukturen.
10 Somit erfolgt durch diesen Ätzprozess eine Aufweitung der initial erzeugten Filamente zu Kanälen und eine Deformation der Kanalwände.

Aufgabe der Erfindung

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Glasartikeln bzw. zur Glasbearbeitung bereit zu stellen, welches die oben
15 beschriebenen Nachteile nicht aufweist und die Erzeugung von Strukturen mit hoher Formtreue bei gleichzeitiger hoher Ätzrate für eine Vielzahl unterschiedlicher Glaszusammensetzungen ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Ätzlösung zur Glasstrukturierung mit hoher Formtreue und hoher
20 Ätzrate.

Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird bereits durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen
25 sind Gegenstand der Unteransprüche.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Glaselement bereitgestellt und lokal oder in ausgewählten Bereichen Glasmaterial durch einen Ätzprozess entfernt. Hierzu wird das Glaselement zumindest in der zu strukturierenden Bereichen mit einer Ätzlösung in Kontakt gebracht. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Verfahren um
30 einen Strukturierungsprozess.

Die Ätzlösung ist eine wässrige, basische Lösung und weist einen pH-Wert > 12 auf. Weiterhin enthält die Ätzlösung zumindest einen Komplexbildner, wobei der

Komplexbildner mit zumindest einem der ausgelösten Glasbestandteile einen Komplex in Lösung bildet. Unter einer Komplexbildung wird hierbei insbesondere die Ausbildung von einer oder mehreren koordinativen Bindung zwischen dem entsprechenden, aufgelösten Bestandteil und zumindest einem Komplexbildner verstanden. Der Komplexbildner stellt hierbei den oder die Liganden dar, mit dem der entsprechende, aus dem Glas ausgelöste Glasbestandteil den Komplex bildet. Der gebildete Komplex kann hierbei ein oder mehrere Liganden enthalten. Auch mehrkernige Komplexe sind möglich. Insbesondere handelt es sich bei dem Komplexbildner um eine Lewisbase. Auch eine Mischung mehrerer unterschiedlicher Komplexbildner in der Ätzlösung ist möglich.

Unter dem Begriff „Ätzlösung“ wird insbesondere die Lösung, die für das Verfahren bereitgestellt wird, verstanden. Die Lösung, die bereits ausgelöste Glasbestandteile enthält, wird im Sinne der Erfindung als „Reaktionslösung“ bezeichnet. Ätzlösung und Reaktionslösung können sich hierbei hinsichtlich ihrer Konzentration einzelner Bestandteile unterscheiden.

Durch den hohen pH-Wert der Ätzlösung erfolgt an den exponierten Bereichen des Glaselements eine Auflösung der SiO_2 -Matrix unter Bildung von Silikaten und damit auch zu einer Auslösung der übrigen Glasbestandteile aus der im entsprechenden Bereich. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Ätzlösung einen $\text{pH} > 13$, besonders bevorzugt einen pH von zumindest 14 auf. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Ätzlösung eine Hydroxidionenkonzentration von zumindest 1 mol/l, bevorzugt zumindest 2 mol/l, und besonders bevorzugt von zumindest 3 mol/l auf. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die Hydroxidionenkonzentration zumindest 6 mol/l. Die Ätzlösung enthält bevorzugt Kaliumhydroxid (KOH) und/oder Natriumhydroxid (NaOH).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommt es durch Komplexierung ausgelöster Bestandteile nicht zu einer lokalen Inhibierung des Ätzvorgangs. Vielmehr tritt selbst innerhalb der zu erzeugenden Strukturen ein selbststabilisierender oder sogar selbstverstärkender Effekt bezüglich der Ätzrate auf. Vorzugsweise beträgt die Ätzrate zumindest 10 $\mu\text{m/h}$ oder sogar zumindest 20 $\mu\text{m/h}$.

Dies wird zum einen durch die Zugabe eines Komplexbildners zur Ätzlösung erreicht. Hierdurch liegt der entsprechende, komplexierte Glasbestandteil in der

Reaktionslösung zumindest teilweise in Form eines gelösten Komplexes vor. Unter der Reaktionslösung wird insbesondere die Lösung verstanden, welche sich durch den Auslöseprozess am Glaselement bildet. Somit kann die Reaktionslösung bezüglich der Art und Menge der gelösten Bestandteile von der Ätzlösung abweichen.

- 5 Durch die Komplexbildung wird beim erfindungsgemäßen Verfahren verhindert, dass sich die Konzentration des freien, d.h. des nicht in Form eines Komplexes vorliegenden, ausgelösten Bestandteils während des Ätzvorgangs erhöht, ohne dass ein Lösungsaustausch durch Diffusions- oder Konvektionseffekte stattfinden muss. Durch die Komplexierung der ausgelösten Bestandteile tragen diese somit nicht
- 10 zum entsprechenden Löslichkeitsprodukt bei, so dass deren Löslichkeit insgesamt erhöht wird. Hierdurch können Ablagerungen der ausgelösten Bestandteile in den gebildeten Strukturen verhindert werden. Weiterhin kann der Auslöseprozess durch die Gleichgewichtsverschiebung beschleunigt werden, so dass eine Abnahme der Ätzrate im Laufe des Strukturierungsprozesses vermieden werden kann. Die Komplexierung der
- 15 ausgelösten Bestandteile ist insbesondere bei sehr kleinen Strukturen, bei denen auf Grund des kleinen Volumens kein Lösungsaustausch mit dem Gesamtvolumen stattfindet, vorteilhaft. Auch bei relativ hochviskosen Ätzlösungen, bei denen die Ionenmobilität durch die hohe Viskosität zusätzlich eingeschränkt werden kann, erfolgt durch die Komplexierung der ausgelösten Bestandteile keine Abnahme der Ätzrate mit
- 20 fortschreitendem Ätzvorgang. Durch die hohen Hydroxidkonzentrationen können die Ätzlösungen hierbei relativ hohe Viskositäten, insbesondere im Bereich von mehr als 50 Pa*s, bevorzugt sogar von mehr als 500 Pa*s aufweisen.

- Ein weiterer, vorteilhafter Effekt liegt im stark basischen Milieu der Ätzlösung. Dies führt dazu, dass das aus dem Glas ausgelöste Silikat als Lewisbase vorliegt und
- 25 eine hohe Nucleophilie aufweist. Entsprechend kann das Silikat als ausgelöster Bestandteil ebenfalls als angreifendes Nucleophil fungieren. Da die Konzentration an Silikaten im Laufe des Ätzvorgangs zunimmt, werden die oben beschriebenen Effekte noch verstärkt, was zu einer Steigerung der Ätzrate führt.

- Eine Weiterbildung der Erfindung sieht daher vor, dass die Ätzlösung zusätzlich
- 30 zum Komplexbildner ein Silikat in gelöster Form enthält. Die Erfinder haben hierbei überraschend festgestellt, dass bei der Verwendung von Ätzlösungen, welche gelöste Silikate enthalten, die Ätzrate deutlich erhöht werden kann. Dieser Effekt ist

- insbesondere bei hohen Silikatkonzentrationen in der Ätzlösung zu beobachten. Insbesondere bei hohen Silikatkonzentrationen fungieren die Silikate zudem als Alkaliüberträger und erhöhen somit die Mobilität bzw. Ionenbeweglichkeit der Hydroxidionen erhöhen. Dies ist insbesondere bei Ausführungsformen mit sehr hohen
- 5 Hydroxidkonzentration in der Ätzlösung vorteilhaft. So nimmt die Ionenbeweglichkeit der Hydroxidionen bei sehr Konzentrierten Laugen mit steigender Konzentration ab, was sich auch auf die Ätzrate auswirkt. Durch Zugabe von Silikaten als Alkaliüberträger kann dieser Effekt jedoch zumindest teilweise kompensiert werden. Eine Variante der Erfindung sieht vor, dass die Ätzlösung alternativ oder zusätzlich zum
- 10 Komplexbildner ein Silikat in gelöster Form enthält.
- Die Ätzlösung weist bevorzugt bereits vor dem Ätzprozess eine Silikatkonzentration von zumindest 10mmol/l auf. Eine Ausführungsform sieht dabei vor, dass die Silikatkonzentration in der Ätzlösung 10 bis 100 mmol/l beträgt. In einer anderen Ausführungsform weist die Ätzlösung eine Silikatkonzentration im Bereich von 0,1 bis
- 15 5 mol/l, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 mol/l auf.
- Eine Ausführungsform sieht daher vor, dass die Ätzlösung ein Silikat, vorzugsweise ein Alkali-Silikat, wie beispielsweise Wasserglas, in gelöster Form enthält. Alternativ oder zusätzlich können die Silikate durch das Auflösen von Quarzglas oder SiO_2 als Glasbestandteil im Ätzmedium erzeugt werden.
- 20 Durch den selbstverstärkenden Effekt in Hinblick auf die Ätzrate können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch sehr kleine Strukturen erzeugt werden, die große Anschnittwinkel aufweisen. Eine Aufweitung der Strukturen durch eine Inhibierung des Ätzvorgangs innerhalb des kleinen, bereits geätzten Volumens tritt beim erfindungsgemäßen Verfahren somit nicht oder nur in sehr geringem Maße auf.
- 25 Gemäß einer Ausführungsform handelt es sich bei den komplexierten, aus dem Glas ausgelösten Glasbestandteile um Kationen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung eines Komplexbildners herausgestellt, der Komplexe mit Erdalkalikationen, insbesondere mit Kalziumionen (Ca^{2+}) bildet.
- Eine Komplexierung der ausgelösten Kalziumionen während des Ätzprozesses
- 30 ist hierbei nicht nur in Hinblick auf die Ätzrate vorteilhaft. Kalziumionen können hierbei während des Ätzvorgangs Kalziumsilikat (CaSiO_3) bilden, welches sich als Niederschlag auf der Glasoberfläche abscheidet. Dies ist zum einen nachteilig, da dies

zu einer Passivierung der Glasoberfläche führen kann., zum anderen werden die Eigenschaften der Glasoberfläche durch CaSiO_3 -Belägen verändert. Insbesondere die Auslösung von Kalziumionen aus dem Glas und das Vorliegen als freie Ca^{2+} -Ionen ist somit problematisch. So waren Gläser mit hohen Gehalten an Kalzium bisher für die

5 Strukturierung im basischen nur bedingt geeignet, da hierbei durch die CaSiO_3 -Beläge Defekte an den Oberflächen oder in den erzeugten Strukturen auftraten und zudem die Ätzrate relativ gering war.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die ausgelösten Kalziumionen dagegen durch die Verwendung eines geeigneten Komplexbildners einen Komplex

10 eingebunden, so dass die Bildung von CaSiO_3 -Belägen auf der Glasoberfläche vermieden wird. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weist das Glas des Glaselementes daher einen CaO Gehalt von zumindest 2 Gew.-% auf. Alternativ oder zusätzlich für den Gesamtgehalt der Erdalkalimetalloxide MO und Zinkoxid in der Glaszusammensetzung:

15 $4 \text{ Gew.-%} < \sum \text{MO} + \text{ZnO} < 15 \text{ Gew.-%}$, bevorzugt $2 \text{ Gew.-%} < \sum \text{MO} + \text{ZnO} < 8 \text{ Gew.-%}$. Insbesondere ist der Gehalt $\sum \text{MO} + \text{ZnO} > 4 \text{ Gew.-%}$, bevorzugt $> 8 \text{ Gew.-%}$.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Komplexbildnern mit Phosphorliganden, beispielsweise aus der Gruppe der organischen Phosphate,

20 insbesondere Triphenylphosphat (TPP) oder organischen Phosphonsäuren, insbesondere Aminotrimethylphenylphosphonsäure (ATMP) herausgestellt, da diese besonders stabile Komplexe mit Calciumionen bilden.

Eine Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Ätzlösung einen Chelatbildner als Komplexbildner enthält. Hierdurch können besonders stabile

25 Komplexe gebildet werden. Weiterhin weist die Komplexbildung mit chelatbildenden Liganden meist eine höhere Komplexbildungskonstante und somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf als bei Komplexen mit einzähnigen Liganden. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthält die Ätzlösung als Komplexbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA). Gemäß einer weiteren

30 Ausführungsform enthält die Ätzlösung Hydroxycarbonsäuresalze, insbesondere Gluconate, besonders bevorzugt Natriumgluconat.

Alternativ oder zusätzlich enthält die Ätzlösung Übergangsmetallhydroniumkomplexe, insbesondere Hydroxochromate ($[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$), als Komplexbildner. Durch den stark basischen pH-Wert der Ätzlösung können Hydroxochromate hierbei durch Auflösung von Chrom(III)salzen, beispielsweise von CrCl_3 , im Ätzmedium erhalten werden.

Insbesondere Konzentration des Komplexbildners in der Ätzlösung im Bereich von 0,1 bis 550 mmol/l haben sich als vorteilhaft herausgestellt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die Konzentration des Komplexbildners in der Ätzlösung 0,1 bis 20 mmol/l.

Alternativ oder zusätzlich enthält die Ätzlösung eine oder mehrere verschiedene Lewisbasen, welche als Alkalispender und/oder Sequestriermittel fungieren. Gemäß einer Ausführungsform enthält die Ätzlösung deconex® FPD 111 der Firma Borer. Vorzugsweise enthält in dieser Ausführungsform die Ätzlösung einen Komplexbildneranteil im Bereich von 0,1 bis 5 Vol.-%.

Das Glaselement ist vorzugsweise scheibenförmig oder plattenförmig mit zwei gegenüberliegenden Seitenflächen ausgebildet. Eine Ausführungsform sieht dabei vor, dass das Glaselement eine Dicke von weniger als 1500 μm aufweist. Erhöhte Temperaturen beim Ätzvorgang beschleunigen dabei den Ätzprozess. Daher wird der Ätzvorgang vorzugsweise bei Temperaturen von zumindest 110°C, besonders bevorzugt von zumindest 90°C durchgeführt. Insbesondere bei Ätzlösungen mit sehr hohen Hydroxidkonzentrationen, die eine entsprechend hohe Viskosität aufweisen, hat sich das Durchführen des Ätzvorgangs bei erhöhten Temperaturen als vorteilhaft herausgestellt.

Das Verfahren hat sich besonders vorteilhaft für die Ätzung von Kalknatrongläsern oder Borosilikatgläsern herausgestellt. Gemäß einer Ausführungsform handelt es sich bei dem bereitgestellten Glaselement daher um ein Kalknatronglas oder ein Borosilikatglas.

Besonders gute Ergebnisse lassen sich insbesondere erzielen, wenn die Gläser der bereitgestellten Glaselemente nur einen geringen Anteil an Erdalkaliemetallen aufweisen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Bereitstellung von Glaselemente, deren Gläser einen maximalen Anteil der folgenden Komponenten in Gewichtsprozent aufweist, herausgestellt:

- 5 CaO < 8, bevorzugt < 5, besonders bevorzugt < 2,
 MgO < 8, bevorzugt < 4,
 BaO < 8, bevorzugt < 5,
 SrO < 8, bevorzugt < 5,
 ZnO < 6, bevorzugt < 2,
 TiO₂ < 8, bevorzugt < 5 und/oder
 Al₂O₃ < 20, bevorzugt < 7, besonders bevorzugt < 5.

- 10 Ein limitierter Gehalt an TiO₂ ist vorteilhaft, da das ausgelöste Titankation in wässrigen
 Lösungen schwer lösliche Verbindungen bildet, welche Niederschläge auf dem
 Glaselement bilden können.

 Eine Ausführungsform sieht vor, dass das bereitgestellte Glaselement folgende
 Zusammensetzung in Gewichtsprozent aufweist:

- | | | |
|----|--|----------|
| 15 | SiO ₂ | 63 - 83, |
| | Al ₂ O ₃ | 0 - 7, |
| | B ₂ O ₃ | 5 - 18, |
| | Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O | 4 - 14, |
| | MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO | 0 - 10, |
| | TiO ₂ + ZrO ₂ | 0 - 3, |
| 20 | P ₂ O ₅ | 0 - 2. |

 Ein entsprechendes Glas ist beispielsweise das Glas D263 der Schott AG, Mainz.

 Eine alternative Ausführungsform sieht die Bereitstellung eines Glaselements
 mit folgender Glaszusammensetzung in Gewichtsprozent vor:

- | | | |
|----|--|----------|
| 25 | SiO ₂ | 50 - 75, |
| | Al ₂ O ₃ | 7 - 25, |
| | B ₂ O ₃ | 0 - 20, |
| | Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O | 0 - 0,1, |
| | MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO | 5 - 25, |
| | TiO ₂ + ZrO ₂ | 0 - 10, |
| 30 | P ₂ O ₅ | 0 - 5; |

 Ein entsprechendes Glas ist beispielsweise das Glas AF32 der Schott AG,
 Mainz.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist das Glas des Glaselementes folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent auf:

	SiO ₂	75 - 85,
	B ₂ O ₃	8 - 18,
5	Al ₂ O ₃	0,5 - 4,5
	Na ₂ O	1,5 - 5,5,
	K ₂ O	0 - 2,

Ein entsprechendes Glas ist beispielsweise das Glas Boro 33 der Schott AG, Mainz.

Als vorteilhaft hat sich weiterhin die Verwendung eines Glaselementes mit folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent herausgestellt:

	SiO ₂	55 – 75,
	Na ₂ O	0 – 15,
	K ₂ O	2 – 14,
15	Al ₂ O ₃	0 – 15,
	MgO	0 – 4,
	CaO	3 – 12,
	BaO	0 – 15,
	ZnO	0 – 5,
20	TiO ₂	0 - 2.

Ein entsprechendes Glas ist beispielsweise das Glas B270 der Schott AG, Mainz.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, dass es vorteilhaft ist, den Ätzprozess in einem Edelstahlbehälter bzw. in einem Behälter mit einer entsprechenden Edelstahlauskleidung durchzuführen. Hierbei haben sich insbesondere Behälter aus einem chromhaltigen Edelstahl als vorteilhaft herausgestellt. Durch den hohen pH-Wert der Ätzlösung wird die Oberfläche der Tankinnenseite angelöst und die Bestandteile gelangen in die Reaktionslösung. Hierbei können sich wiederum im basischen Übergangsmetallkomplexe wie $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ bilden, welche als Ligand aus dem Glas ausgelöste Kationen komplexieren und somit zu einer Erhöhung der Ätzrate beitragen.

Alternativ kann der Ätzvorgang in einem inerten Behältnis durchgeführt werden. Hier bieten sich PTFE-Behälter oder Behälter mit entsprechenden Innenbeschichtungen an. Diese können zusätzlich Stahlbleche, beispielsweise in Form von Scheiben,

aufweisen, welche als Opferbleche dienen. Die Bleche werden hierbei von der alkalischen Ätzlösung angelöst, so dass sich auch hier Übergangsmetallkomplexe bilden. Gegenüber einer Verwendung von Edelstahlbeschichtungen oder Edelstahltanks bietet diese Variante den Vorteil, dass die Bleche leicht ausgetauscht werden können und es nicht zu einem Abtrag am Tank selber kommt.

Gemäß einer Weiterbildung enthält das Verfahren einen dem Ätzvorgang vorgelagerten, zusätzlichen Verfahrensschritt, bei dem eine Laserfilamentierung des Glaselements erfolgt. Durch einen gepulsten Ultrakurzlaser werden hierbei gezielt Filamente, beispielsweise in Form feiner Kanäle, im Glaselement erzeugt. Diese können sowohl komplett durch das Substrat gehen und somit von Seitenfläche zu Seitenfläche reichen, oder lediglich mit einer der Oberflächen der Seitenfläche verbunden sein. Nach der Laserfilamentierung erfolgt eine Aufweitung beziehungsweise eine Vergrößerung der eingebrachten Filamente bzw. Strukturen durch den erfindungsgemäßen Ätzprozess.

15

Figurenbeschreibung

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand der Figuren 1 bis 10 näher beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Vorrichtung zur Laserbehandlung eines Glaselements in Vorbereitung auf das nachfolgende Ätzverfahren,
- Fig. 2 ein Glaselement mit eingebrachten, filamentförmigen Vertiefungen,
- Fig. 3 ein Glaselement, bei dem die filamentförmigen Vertiefungen und Kanälen,
- Fig. 4 ein Glaselement, bei dem die Kanäle durch Ätzprozesse vergrößert wurden,
- Fig. 5 ein Glaselement nach Abtrennen eines Teilstückes,
- Fig. 6 eine Vorrichtung zum Ätzen des Glases,
- Fig. 7 die Auswirkung verschiedener Glasbestandteile auf die Ätzrate,
- Fig. 8 die Ätzrate verschiedener Ausführungsbeispiele in Abhängigkeit zur Konzentration von EDTA in der Ätzlösung,
- Fig. 9 die Ätzrate verschiedener Ausführungsbeispiele in Abhängigkeit zur Konzentration von Chrom(III)ionen in der Ätzlösung sowie

Fig. 10a und 10b fotografische Aufnahmen verschiedener, strukturierter Glasplatten, welche mit unterschiedlichen Ätzlösungen behandelt wurden.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung 20, mit der durch
5 Lasereinwirkung filamentförmige Defekte 32 in des Glaselement 1 eingebracht werden könne, Die filamentförmigen Defekte 32 dienen hierbei als Ausgangsstruktur für die Erzeugung von Kanälen 5 im Glaselement 1 durch einen nachfolgenden Ätzprozess. Die Vorrichtung 20 umfasst hierbei einen gepulsten Ultrakurlaser 30 mit einer Fokussieroptik 23 und einer Vorrichtung zur Positionierung 17 des Glaselements 1. Die
10 Vorrichtung zur Positionierung 17 des Laserstrahls 27 ermöglicht hierbei eine variable Positionierung des Laserstrahls 27 in x- und y-Richtung auf der Seitenfläche 2 des Glaselements 1. Im gezeigten Ausführungsbeispiel umfasst die Vorrichtung zur Positionierung 17 einen x-y-Tisch, auf dem das Glaselement 1 mit der Seitenfläche 3 aufliegt. Alternativ sind auch Ausführungsformen möglich, bei denen die optischen
15 Elemente beweglich angeordnet sind und somit eine Bewegung des Laserstrahls 27 über ein fixiertes Glaselement 1 ermöglichen.

Vorzugsweise wird die Vorrichtung zur Positionierung 17 des Glaselements 1 sowie der Laser 27 über einen Computer 15 gesteuert. Hierdurch können die filamentförmigen Defekte 32 lateral strukturiert auf der Oberfläche 2 des Glaselements
20 erzeugt werden.

Gemäß einem Ausführungsbeispiel können für den Laserstrahl 27 folgende Parameter verwendet werden: die Wellenlänge des Laserstrahls 27 beträgt 1064 nm, typischerweise handelt es sich hierbei um einen YAG Laser. Es wird ein Laserstrahl 27 mit einem Durchmesser von 12 mm erzeugt, der anschließend mit Hilfe einer
25 bikonvexen Linse mit einer Fokusslänge von 16 mm fokussiert wird. Die Pulsdauer des Lasers beträgt weniger als 20 ps, vorzugsweise 10 ps. Die Pulse werden in Blöcken von 2 oder mehr, vorzugsweise in Blöcken von 4 oder mehr Pulsen erzeugt. Die Blockfrequenz beträgt 12 bis 48 ns, vorzugsweise 20 ns. Die Pulsenergie beträgt zumindest 200 Mikrojoule, die Blockenergie entsprechend zumindest 400 Mikrojoule.

30 Nach dem Einbringen von einem oder vorzugsweise mehreren filamentförmigen Defekten 32 in die Seitenfläche 2 des Glaselements 1 wird das Glaselement 1 aus der Vorrichtung 20 entfernt und in eine alkalische Ätzlösung gebracht. Hierbei wird in

einem Ätzprozess Material aus den Defekten 32 entfernt, so dass sich an der Stelle des jeweiligen Defekts 32 ein Kanal 5 bildet.

Als Ätzmedium wird hierbei die erfindungsgemäße Ätzlösung verwendet.

Hierbei handelt es sich um eine wässrige, alkalische Lösung mit einem pH-Wert von
5 zumindest 12, vorzugsweise von zumindest 13 oder sogar 14. Gemäß einer
Ausführungsform enthält die Ätzlösung KOH und/oder NaOH. Die Konzentration der
Hydroxidionen beträgt gemäß einer Ausführungsform 1 bis 18 mol/l, vorzugsweise 6
bis 18 mol/l, besonders bevorzugt 6 bis 12 mol/l. Gemäß einer Weiterbildung dieser
Ausführungsform beträgt die Konzentration 1 bis 5 mol/l. Die Ätzlösung enthält
10 weiterhin zumindest einen Komplexbildner, welcher mit zumindest einem aus dem
Glaselement 1 ausgelöstem Bestandteil einen Komplex bildet. Hierbei stellt der
Komplexbildner vorzugsweise einen oder mehrere Liganden des Komplexes dar, welcher
koordinative Bindungen mit einem durch den Ätzprozess zunächst als Kation
vorliegenden Glasbestandteil bildet.

15 Fig. 2 zeigt die Seitenfläche 2 des Glaselements 1 in Aufsicht. Das Glaselement
1 weist gemäß der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform auf der Seitenfläche 2 eine
Vielzahl von filamentförmigen Defekten 32 auf, welche in einem vorbestimmten
Muster angeordnet sind. Die Defekte 32 können dabei insbesondere mit der in Fig. 1
gezeigten Vorrichtung erzeugt werden. In dem in Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispiel
20 wurden die filamentförmigen Defekte 32 entlang eines Pfades oder einer Linie, welche
die Konturen eines Rechtecks beschreibt, auf der Seitenfläche 2 des Glaselements 1
positioniert. Alternativ können die Ecken des Rechtecks auch abgerundet sein. Dem
Fachmann ist ersichtlich, dass der Pfad bzw. die Linie, auf der die Defekte 32
positioniert sind, jede beliebige Form aufweisen kann.

25 In Fig. 3 wird das in Fig. 2 gezeigte Glaselement 1 nach dem anschließenden
Ätzprozess dargestellt. Durch den Ätzprozess wurden die filamentförmigen Defekte 32
zu Kanälen 5 aufgeweitet. Die Kanäle 5 weisen eine röhrenförmige, zylindrische
Grundform auf oder sind röhrenförmig ausgebildet. Die Kanäle 5 folgen hierbei der
gleichen Linie wie zuvor die filamentförmigen Defekte. Der Durchmesser der Kanäle 5
30 kann durch den Ätzprozess weiter vergrößert werden, bis das Glas zwischen den
Kanälen 5 entfernt wird und sich die einzelnen Kanäle 5 miteinander verbinden.

Dies wird in Fig. 4 dargestellt. Durch die Vereinigung der einzelnen Kanäle 5 bildet sich im Glaselement 1 eine Kante 10, an der das Glaselement 1 getrennt werden kann. Abhängig vom Verteilungsmuster der eingebrachten Defekte kann die Kante 10 beispielsweise auch eine kreisförmige oder runde Form aufweisen.

5 Fig. 5 zeigt die Schematische Darstellung eines Glaselements 1 in Aufsicht nach der Abtrennung eines Teilstücks entlang der durch den Ätzprozess gebildeten Kante 10. Hierdurch weist das Glaselement 1 eine Öffnung 13 auf. Die Form der Öffnung 13 entspricht dabei dem Pfad bzw. der Linie, auf der zuvor die filamentförmigen Defekte mittels Lasereinstrahlung in das Glas eingebracht wurden.

10 Die Fig. 2 bis 5 sind Beispiele für eine Ausführungsform des Strukturierungsprozesses, bei dem in einem ersten Schritt der Kontaktpunkt 73 des Laserstrahls 27 mit dem Glaselement 1 entlang eines vorbestimmten Pfades über die Seitenfläche 2 des Glaselements 1 geführt wird, die dadurch entstandenen filamentförmigen Defekte 32 liegen somit zueinander benachbart auf dem Pfad. In
15 einem nachfolgenden Schritt werden die filamentförmigen Defekte durch Einwirken der Ätzlösung auf das Glas aufgeweitet, sodass sich Kanäle 5 bilden. Der Durchmesser der Kanäle 5 wird durch weiteres Auflösen des Glases durch die Ätzlösung soweit vergrößert, bis das Glas zwischen den einzelnen Kanälen 5 vollständig entfernt worden ist und die Kanäle 5 miteinander verbunden sind. Hierdurch wird eine Kante 10 entlang
20 des Pfades gebildet, an der das Glaselement 1 geteilt werden kann.

Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform einer Vorrichtung zum lokal begrenzten Ätzen des Glaselements 1. Der Behälter 37 ist hierbei mit der Ätzlösung 4 gefüllt. Die Elektrode 35 wird in den Behälter 37 eingetaucht um eine gleichbleibende elektrostatische Entladung in Form eines Funkens 39 zu erzeugen. Hierdurch wird lokal
25 eine Aushöhlung in der Seitenfläche 2 des Glaselementes 1 erzeugt. Es können auch alternative lokale Heizelemente anstelle der Elektrode 35 verwendet werden. In den entsprechend aufgeheizten Stellen des Glaselementes 1 wird somit der Ätzprozess erheblich beschleunigt, so dass mit Hilfe eines thermischen Prozesses ein präzises, lokal begrenztes Strukturieren bzw. eine lokal begrenzte Bearbeitung des Glaselementes 1
30 ermöglicht wird.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Ätzrate bei einem basischen Ätzvorgang von der Konzentration des bereits ausgelösten Glases in der Reaktionslösung. Hierbei wurde

das Glas bei 100°C mit einer 6 molaren KOH-Lösung geätzt. Die Konzentration des ausgelösten Glases in der Reaktionslösung ist dabei ein Maß für den Fortgang des Ätzprozesses. Die Teilfiguren a) bis d) zeigen hierbei zusätzlich den Einfluss verschiedener Erdalkalitionen sowie Aluminiumionen und Zinkionen auf die Ätzrate.

5 Hierzu wurden die jeweils zu untersuchenden Glaskomponenten als Additiv mit einer Konzentration von 5 g/l zur Ätzlösung gegeben. Bei dem Glas A, welches in allen Teilfiguren a) bis d) als Referenz dient, handelt es sich um ein Borosilikatglas Boro 33 der Firma Schott. Fig. 7 zeigt, dass im Fall von Glas A die Ätzrate im Verlauf des Ätzprozesses zunächst abnimmt und bei hohen Konzentration an gelöstem Glas, also

10 hier nach Fortschreiten des Ätzprozesses wieder zunimmt. Die Abnahme der Ätzrate zu Beginn des Ätzprozesses kann damit erklärt werden, dass sich in den einzelnen Filamenten lokal erhöhte Konzentrationen der ausgelösten Bestandteile bilden, welche die Ätzreaktion verlangsamen. Auf Grund der geringen Volumina der Strukturen kann hierbei kein oder nur wenig Austausch mit der restlichen Ätzlösung erfolgen. Mit

15 Fortschreiten des Ätzvorgangs steigt die Ätzrate wieder. Im fortgeschrittenen Stadium des Ätzprozesses liegt eine relativ hohe Konzentration an gelöstem Glas und damit auch an Silikaten in der Reaktionslösung vor. Es wird angenommen, dass die Silikate die Ätzreaktion begünstigen. So können die in der Reaktionslösung gelösten Silikate als Ligand fungieren und durch Komplexbildung die Konzentration an freien Kationen in

20 der Reaktionslösung senken. Weiterhin ist ein nucleophiler Angriff der Silikationen auf die Glasbestandteile möglich.

Teilfigur 7a) zeigt den Einfluss von Kalziumionen (Ca^{2+}) auf die Ätzrate. Es wird deutlich, dass Ca^{2+} -Ionen in der Ätz- bzw. reaktionslösung die Ätzrate stark verlangsamen. Dieser Effekt ist besonders stark zu Beginn des Ätzprozesses

25 ausgebildet. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei Zugabe von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Teilfigur b)), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Teilfigur c)) und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Teilfigur d)) zu beobachten. Anhand von Fig. 7 wird deutlich, dass vorzugsweise solche Gläser für Strukturierungsverfahren mittels Ätzen verwendet werden, die einen relativ geringen Anteil an Erdalkalimetalloxiden und/oder Aluminiumoxid enthalten.

30 Fig. 8 zeigt den Einfluss von EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) auf die Ätzrate. Es wird die Ätzrate in Abhängigkeit von der Glaskonzentration in der Reaktionslösung als Maß für den Fortgang des Ätzprozesses dargestellt. Hierbei wurde

Glas A in Kontakt mit einer Ätzlösung gebracht, welche als Komplexbildner EDTA enthält. Der pH-Wert der Ätzlösung betrug 14, die Konzentration an EDTA in der Ätzlösung 5 g/l. Der Ätzvorgang wurde bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Als Referenz wurde die Ätzrate des Glases A in einer entsprechenden Ätzlösung ohne EDTA bestimmt. Aus Fig. 8 wird ersichtlich, dass durch die Zugabe von EDTA zur Ätzlösung die Ätzrate erheblich gesteigert werden kann. Dieser Effekt ist besonders nach der Anfangsphase des Ätzprozesses ausgeprägt. Hier kann die Ätzrate durch die Zugabe von EDTA annähernd verdoppelt werden. Dieser Effekt kann auf die komplexierende Wirkung von EDTA zurückgeführt werden. So bildet EDTA insbesondere mit Erdalkalimetallkation Komplexe, welche aufgrund des Chelateffektes eine hohe Stabilität aufweisen.

Fig. 9 zeigt analog zu Fig. 8 den Einfluss von Chrom(III)ionen auf die Ätzrate. Hierbei wurde die Ätzlösung mit Chrom(III)chlorid versetzt. Aufgrund des hohen pH-Wertes der Ätzlösung löst sich dieses unter Bildung von Hydroxochromaten ($[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$). Diese fungieren als Komplexbildner und können so ebenfalls die Konzentrationen an freien, aus dem Glas ausgelösten Kationen verringern.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Ätzraten verschiedener Ausführungsbeispiele und somit den Einfluss verschiedener Komplexbildner auf die Ätzrate. Hierbei wurde jeweils Borosilikatglas D263 der Firma Schott mit einer Ätzlösung bei einer Temperatur von 100°C behandelt. Die Ätzlösung enthielt dabei KOH in einer Konzentration von 6 mol/l. Die einzelnen Beispiele unterscheiden sich hinsichtlich des jeweils zugegebenen Komplexbildners. Die jeweiligen Konzentrationen der Komplexbildner sind in Tabelle 1 angegeben.

Ausführungsbeispiel	Komplexbildner	Konzentration Komplexbildner	Ätzrate [µm/h]
Vergleichsbeispiel	---	---	0,3
1	EDTA	1 mmol/l	0,67
2	deconex® FD 111	1 Vol.-%	0,72
3	[15]-Krone-5	1 mmol/l	0,59
4	Triphosphat	1 mmol/l	0,52
5	Triphosphat	10 mmol/l	0,57

Tabelle 1: Ätzraten verschiedener Ausführungsbeispiele

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die Ätzrate bei allen Ausführungsbeispielen gegenüber dem Vergleichsbeispiel erhöht ist. Bei dem in Ausführungsbeispiel 2 verwendeten deconex® FD111-Lösung handelt es sich um eine Lösung unterschiedlicher Komplexbildner, Alkaliträger und Sequestriermittel. Die Ausführungsbeispiele 4 und 5 zeigen, dass die Ätzrate nur bis zu einem gewissen Grad von der Konzentration des Komplexbildners abhängig ist. Bevorzugt weisen die Ätzlösungen eine Konzentration des Komplexbildners im Bereich von 0,1 bis 5,0 mmol/l auf.

Tabelle 2 zeigt den Einfluss von Silikationen auf die Ätzrate. Hierbei wurde jeweils ein Borosilikatglas D263 der Firma Schott mit einer Ätzlösung bei einer Temperatur von 100°C behandelt. Die Ätzlösungen des Vergleichsbeispiels A sowie der Beispiele 6 und 7 enthalten KOH. Im Vergleichsbeispiel B sowie in den Beispielen 6 und 7 wurde Wasserglas aufgelöst.

Ausführungsbeispiel	c(KOH)	c({K ₂ SiO ₃ })	Ätzrate [μm/h]
Vergleichsbeispiel A	6 mol/l	---	1,12
Vergleichsbeispiel B	---	200 g/l	0,70
6	1 mol/l	200 g/l	1,18
7	6 mol/l	200 mg/l	1,81

Tabelle 2: Einfluss der Silikatkonzentration auf die Ätzrate

Tabelle 2 zeigt den Einfluss der Silikatkonzentration auf die Ätzrate. Anhand des Vergleichsbeispiels B wird deutlich, dass bei hohen Silikatkonzentrationen ein Ätzprozess auch ohne Zugabe zusätzlicher Base in Form von KOH möglich ist. Es kann vermutet werden, dass hier das Silikat als Lewisbase Glasbestandteile durch einen nucleophilen Angriff auf das Glas aktiv herauslöst. Die Ätzraten sind hierbei jedoch geringer als bei einer KOH-haltigen Ätzlösung. Die Beispiele 6 und 7 als Ausführungsbeispiele einer Variante der Erfindung enthalten sowohl KOH als auch

Silikat in Form von gelöstem Wasserglas. Es wird deutlich, dass durch die Zugabe von Silikat die Ätzrate erheblich gesteigert werden kann.

Fig. 10a und 10b zeigen fotografische Aufnahmen zweier strukturierter Glasartikel nach einer Ätzzeit von 48 Stunden. Hierbei handelt es sich in beiden Fällen um ein Borosilikatglas, welches zuvor einer Laserfilamentierung unterzogen wurde. Die beiden Gläser stimmen bezüglich ihrer Glaszusammensetzung sowie ihrer Glasdicken überein. Das in Fig. 10 a gezeigte Glaselement wurde in einer alkalischen Ätzlösung mit einem $\text{pH} > 12$ behandelt, welche zusätzlich 10 Gew.-% Glas der gleichen Zusammensetzung enthält. Fig. 10 b zeigt dabei die Aufnahme eines Glaselementes, das in einer Ätzlösung analog zu dem in Fig. 10 a gezeigten Glaselement behandelt wurde, wobei hier die Ätzlösung zusätzlich 300 mmol/l Natriumgluconat enthält. An Hand der Fig. 10a und 10b wird deutlich, dass durch die Zugabe von Natriumgluconat zur Ätzlösung das Glasmaterial weitaus besser und vollständiger aus den mittels Laserfilamentierung eingebrachten Strukturen 42 entfernt werden kann. So weist das in Fig. 10 a gezeigte Glaselemente in den Strukturen deutlich mehr Beläge auf der Oberfläche sowie in den Strukturen 42 auf als das in Fig. 10 b gezeigte Glaselement. Dieser Effekt verstärkt sich mit Abnahme der Dimensionen der Strukturen 42. Weiterhin wird durch die Zugabe von Natriumgluconat zur Ätzlösung die Ätzrate erhöht. Während die Ätzrate in der verwendeten Ätzlösung ohne Natriumgluconat 0,3 $\mu\text{m/h}$ beträgt, kann die Rate durch Zugabe von Natriumgluconat auf 0,35 $\mu\text{m/h}$ gesteigert werden. Beide Effekte können hierbei auf die komplexierende Wirkung des Gluconats auf Erdalkalitionen, insbesondere auf Kalzium, zurück geführt werden.

Bezugszeichenliste:

Glaselement	1
Seitenflächen	2, 3
Ätz- bzw. Reaktionslösung	4
Kanal	5
Kante	10
Öffnung im Glaselement 1	13
Computer	15
Vorrichtung zur Positionierung	17
Vorrichtung zum Laserprozessieren	20
Fokussieroptik	23
Laserstrahl	27
Gepulster Ultrakurzlaser	30
Filamentförmiger Defekt	32
lokal begrenzter Defekt	33
Elektrode	35
Behälter	37
Funken	39
Aushöhlung	41
Kontaktpunkt des Lasers 27 mit dem Glaselement 1	73

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Glasartikels, wobei ein Glaselement (1)
bereitgestellt wird und Glasmaterial vom Glaselement (1) entfernt wird, wobei
5 das Entfernen des Glasmaterials durch einen Ätzprozess in einem Ätzmedium
erfolgt, wobei als Ätzmedium eine basische wässrige Ätzlösung mit einem pH >
12 bereitgestellt wird und die Ätzlösung zumindest einen Komplexbildner
enthält, wobei der Komplexbildner zumindest einen der ausgelösten Bestandteile
komplexiert.
10
2. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ätzlösung
einen pH-Wert von mehr als 13, bevorzugt einen pH-Wert von 14 aufweist.
3. Verfahren gemäß einem der beiden vorstehenden Ansprüche, wobei Ätzlösung
15 als zumindest eine basische Komponente Kaliumhydroxid (KOH) und/oder
Natriumhydroxid (NaOH) enthält und/oder die Konzentration der
Hydroxidionen in der Ätzlösung im Bereich von 1 bis 18 mol/l, bevorzugt im
Bereich von 6 bis 12 mol/l liegt.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei zumindest einer der
Komplexbildner Komplexe mit Erdalkalimetallionen, bevorzugt Kalziumionen
(Ca²⁺) bildet.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der
25 Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe der Phosphate, bevorzugt
TTP, Phosphonsäuren, Salze von Hydroxycarbonsäuren, bevorzugt
Alkaligluconate, EDTA, und/oder Übergangsmetallsalze, insbesondere CrCl₃.
6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ätzlösung ein
30 Silikat, bevorzugt ein Alkali-Silikat, besonders bevorzugt Wasserglas, in
gelöster Form enthält.

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Konzentration des Komplexbildners 0,1 bis 550mmol/l beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Glaselement
5 (1) ein Kalknatronglas oder Borosilikatglas ist.
9. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Glas des Glaselementes (1) CaO, MgO und/oder ZnO enthält und bevorzugt für den Gehalt an Erdalkalimetallen MO und ZnO gilt:
10 $4 \text{ Gew.-%} < \sum \text{MO} + \text{ZnO} < 15 \text{ Gew.-%}$, besonders bevorzugt $2 \text{ Gew.-%} < \sum \text{MO} + \text{ZnO} < 8 \text{ Gew.-%}$ und/oder der Gehalt an CaO im Glas zumindest 2 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verfahren in
15 einem Ätzbehältnis durchgeführt wird, wobei das Ätzbehältnis einen Edelstahltank umfasst.
11. Wässrige Ätzlösung zum Ätzen von Glas, insbesondere zur Verwendung in einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die
20 Ätzlösung einen $\text{pH} > 12$ aufweist und zumindest einen Komplexbildner enthält, wobei der Komplexbildner dafür ausgebildet ist, einen Komplex mit zumindest einem Bestandteil des zu ätzenden Glases zu komplexieren.
12. Ätzlösung gemäß dem vorstehenden Anspruch, wobei die Ätzlösung einen pH -
25 > 13 , bevorzugt von 14 aufweist und/oder die Konzentration der Hydroxidionen in der Ätzlösung im Bereich von 1 bis 18 mol/l, bevorzugt im Bereich von 6 bis 12 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich 1 bis 5 mol/l liegt.
13. Ätzlösung gemäß einem der beiden vorstehenden Ansprüche, wobei der
30 Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe der Phosphate, bevorzugt TTP, Chelatbildner, insbesondere EDTA und/oder Alkalisalze von Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Alkaliglyconate, Tenside, und/oder

Übergangsmetallsalze, insbesondere CrCl_3 und/oder die Konzentration des Komplexbildners 0,1 bis 550 mmol/l beträgt.

- 5 14. Wässrige Ätzlösung zum Ätzen von Glas, wobei die Ätzlösung einen pH-Wert > 12 aufweist und zumindest ein Silikat in gelöster Form enthält.
- 10 15. Ätzlösung gemäß dem vorstehenden Anspruch, wobei die Ätzlösung ein Alkali-Silikat, bevorzugt Wasserglas, in gelöster Form enthält und/oder die Konzentration des Silikats zumindest 10 mmol/l, besonders bevorzugt 0,1 mol/l bis 1 mol/l beträgt.