

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 933**

51 Int. Cl.:

**C03C 15/00** (2006.01)

**C09K 13/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2001 E 01915409 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1276701**

54 Título: **Pastas de grabado para superficies inorgánicas**

30 Prioridad:

**28.04.2000 DE 10020817**

**16.01.2001 DE 10101926**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.04.2013**

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)  
FRANKFURTER STRASSE 250  
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**KLEIN, SYLKE;  
HEIDER, LILIA;  
WIEGAND, CLAUDIA;  
KÜBELBECK, ARMIN y  
STOCKUM, WERNER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 933 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Pastas de grabado para superficies inorgánicas

5 La presente invención se refiere a nuevos medios de grabado en forma de pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas con comportamiento de flujo no newtoniano para el grabado de superficies inorgánicas, de tipo vidrio, amorfas o cristalinas, en particular de vidrios o cerámicas, preferentemente sistemas basados en  $\text{SiO}_2$  o nitruro de silicio, así como el uso de estos medios de grabado.

Se entiende por superficies inorgánicas compuestos de silicio oxídicos y que contienen nitruro, en particular superficies de óxido de silicio y nitruro de silicio.

Definición de vidrio:

10 Se entiende por vidrio una masa uniforme, por ejemplo vidrio de cuarzo, vidrio de ventana, vidrio de borosilicato, así como capas delgadas de estos materiales, que se obtienen sobre otros sustratos (p. ej. cerámicas, placas de metal, obleas de silicio) mediante diferentes procedimientos conocidos por el especialista en la materia (CVS, PVD, recubrimiento por rotación, oxidación térmica, entre otros).

15 A continuación se entiende por vidrios los materiales que contienen óxido de silicio y nitruro de silicio, que existen en estado de agregación amorfo sin eflorescencia de los componentes del vidrio y en la microestructura presentan un grado de desorden elevado a causa de una falta de orden de largo alcance.

20 Además del vidrio de  $\text{SiO}_2$  puro (vidrio de cuarzo) se incluyen todos los vidrios (p. ej. vidrios dopados como vidrios de borosilicato, fosfosilicato, borofosfosilicato, vidrios tintados, opalinos, de cristal, ópticos), que contienen  $\text{SiO}_2$  y otros componentes, en particular elementos como p. ej. calcio, sodio, aluminio, plomo, litio, magnesio, bario, potasio, boro, berilio, fósforo, galio, arsénico, antimonio, lantano, cinc, torio, cobre, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, vanadio, titanio, oro, platino, paladio, plata, cerio, cesio, niobio, tantalio, circonio, neodimio, praseodimio, los cuales aparecen en los vidrios en forma de óxidos, carbonatos, nitratos, fosfatos, sulfatos y/o haluros o actúan de elementos de dopaje en los vidrios. Los vidrios dopados son, p. ej. vidrios de borosilicato, fosfosilicato, borofosfosilicato, vidrios tintados, opalinos, de cristal y ópticos.

25 El nitruro de silicio puede contener también otros elementos, como boro, aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico o antimonio.

Definición de sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio:

30 Como sistemas basados en óxido de silicio se definen a continuación todos los sistemas cristalinos que no se encuentran bajo la definición indicada arriba de vidrios de  $\text{SiO}_2$  amorfos y que se basan en dióxido de silicio, que pueden ser en particular las sales y ésteres del ácido ortosilícico y sus productos de condensación –designados en general como silicatos por el especialista en la materia– así como cuarzo y cerámicas de vidrio.

35 Además, se incluyen otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio, en particular las sales y ésteres del ácido ortosilícico y sus productos de condensación. Además del  $\text{SiO}_2$  puro (cuarzo, tridimita, cristobalita) se incluyen todos los sistemas basados en  $\text{SiO}_2$  que están formados por  $\text{SiO}_2$  o por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  “discretos” y/o enlazados, como p. ej. nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, piroxenos, anfíboles, filosilicatos, tectosilicatos y contienen otros componentes, en particular elementos/componentes como p. ej. calcio, sodio, aluminio, litio, magnesio, bario, potasio, berilio, escandio, manganeso, hierro, titanio, circonio, cinc, cerio, itrio, oxígeno, grupos hidroxilo, haluros.

40 Como sistemas basados en nitruro de silicio se definen a continuación todos los sistemas cristalinos y parcialmente cristalinos (la mayoría denominados microcristalinos), que no entran en la definición dada arriba de capas/vidrios amorfos de nitruro de silicio. Entre ellos figura  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en sus modificaciones  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y todas las capas  $\text{SiN}_x$ -,  $\text{SiN}_x\text{:H}$  cristalinas y parcialmente cristalinas. El nitruro de silicio cristalino puede contener también otros elementos, como boro, aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico o antimonio.

1. Grabado de estructuras sobre vidrio

45 Mediante el uso de agentes de grabado, es decir, de compuestos químicamente agresivos se produce la descomposición del material expuesto al ataque del medio de grabado. Para ello se ataca y retira no sólo la primera capa de la superficie de ataque, sino también -contemplada desde la superficie de ataque- capas dispuestas a más profundidad.

2. Grabado de estructuras de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio

5 Según el estado de la técnica actual se puede grabar cualquier estructura selectivamente en vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y/o sus superficies y sus capas de grosor variable directamente mediante procedimientos de grabado asistidos por láser, o bien tras realizar enmascaramiento por procedimientos de química húmeda [1, 2] o de grabado en seco. [3]

En el procedimiento de grabado asistido por láser, el rayo láser escanea todo el patrón de grabado punto por punto sobre el vidrio, lo que requiere, además de un grado de precisión elevado, un esfuerzo considerable de ajuste y consumo de tiempo.

10 Los procedimientos de grabado por química húmeda y en seco contienen etapas de proceso con elevado uso de material y costosas en tiempo y dinero:

A. Enmascarado de las zonas que no se tienen que grabar, p. ej. mediante:

15 • fotolitografía: Preparación de un negativo o positivo de la estructura de grabado (dependiendo del barniz), barnizado de la superficie de sustrato (p. ej. mediante barnizado por rotación con una resina fotosensible líquida), secado de la resina fotosensible, exposición a la luz de la superficie barnizada del sustrato, revelado, lavado y, dado el caso, secado.

B. Grabado de estructuras mediante:

20 • procedimiento de inmersión (p. ej. grabado en húmedo en bancos de química húmeda): inmersión del sustrato en el baño de grabado, proceso de grabado, lavado múltiple en fregadero en cascada de H<sub>2</sub>O, secado

• procedimiento de recubrimiento por rotación o procedimiento de pulverización: La solución de grabado se aplica sobre un sustrato en rotación, el proceso de grabado se puede realizar sin/con aporte de energía (p. ej. irradiación IR o UV), después sigue el lavado y el secado

• procedimiento de grabado en seco como p. ej. grabado por plasma en caras instalaciones de vacío o grabado con gases reactivos en reactores de flujo continuo

25 [1] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1

[2] J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltès, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1

[3] M. Köhler „Ätzverfahren für die Mikrotechnik“ [Proceso de grabado para la microtecnología], Wiley VCH 19983.

3. Grabado en toda la superficie de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio

30 Para grabar vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas de grosor variable en toda la superficie hasta una profundidad determinada, se emplean principalmente procedimientos de grabado húmedos. Los vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas de grosor variable se sumergen en baños de grabado que en su mayoría contienen el tóxico y fuertemente corrosivo ácido fluorhídrico y otros ácidos minerales como componentes de grabado.

35

Las desventajas de los procedimientos de grabado descritos se basan en las etapas del proceso con elevados costes de tiempo, material y gastos y parcialmente costosas desde el punto de vista técnico y de seguridad y realizadas de forma discontinua.

40 A partir del documento US 4,921,626 A1 se conoce una composición para el grabado de vidrio que contiene 2 – 4% en peso de xantano para el ajuste de la viscosidad y 16 – 30% en peso de bifluoruro amónico como componente de grabado. Además, esta composición contiene 20 - 24% en peso de propilenglicol y 45 – 60% en peso de agua. En cada caso esta composición contiene al menos un 45% en peso de agua. Esta composición es apropiada para el grabado de símbolos de identificación, como números de serie en cristales de vehículos, aunque no es apropiada para la impresión de líneas delgadas uniformes a escala de  $\mu\text{m}$ , como las necesarias en la industria de semiconductores y la heliotecnía. Las composiciones como las que se describen en esta patente producen en la

45 impresión líneas de grabado irregulares e interrumpidas con una descomposición correspondientemente elevada.

A partir del documento WO 98/30652 se conoce además una composición para desoxidar superficies de aluminio que es apropiada para eliminar depósitos de óxido de aluminio de superficies de aluminio. Estas composiciones son en particular apropiadas para el tratamiento de superficies de aviones y de vehículos sobre raíles. Constan al menos de un componente que libera iones fluoruro, un componente que libera un ácido con una constante ionización elevada como HF, un componente para la regulación de la viscosidad, un agente tensioactivo aniónico, un agente tensioactivo no iónico, un agente hidrotópico, una sustancia colorante, un biocida y un agente de oxidación. Estas composiciones se formulan de manera que garantizan una buena humectación y una buena extensión sobre las superficies tratadas. Sin embargo, no son apropiadas para ser impresas en forma de líneas delgadas homogéneas o estructuras a escala  $\mu\text{m}$  sobre superficies de óxido de silicio o nitruro de silicio, a través de las cuales entonces se pueden obtener las correspondientes estructuras grabadas delgadas uniformes.

Por tanto, es objeto de la presente invención proporcionar composiciones para el grabado de vidrios que se basan en óxido de silicio o nitruro de silicio, las cuales se puedan imprimir selectivamente de forma homogénea sobre dichas superficies en procesos de grabado simples con rendimientos lo más altos posible, de modo que mediante el uso de estas composiciones en procesos de grabado en húmedo hasta ahora habituales en tecnología de semiconductores se puede ahorrar la aplicación y estructuración de una capa fotorresistente, por lo que se puede obtener un grabado esencialmente más económico.

Por tanto, son objeto de la invención pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano y su uso para el grabado de superficies inorgánicas, en particular de superficies de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas de grosor variable.

También es objeto de la invención el uso de estas pastas de grabado homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano –en comparación con el procedimiento seco y húmedo habitual en fase acuosa y/o gas– en procedimientos de grabado/impresión de coste más asequible, apropiados para caudales elevados, realizables de forma continua, así como sencillos tecnológicamente, para vidrio y para otros sistemas basados en dióxido de silicio y nitruro de silicio.

La preparación, modelado y tratamiento posterior, como p. ej. esmerilado, pulido, lapeado, tratamiento térmico de los sistemas basados en  $\text{SiO}_2$  son irrelevantes –como en los vidrios– para el uso descrito según la invención de pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano.

La invención se refiere tanto al grabado de sustratos recubiertos de  $\text{SiO}_2$  o nitruro de silicio en forma de sólidos homogéneos macizos porosos y no porosos (p. ej. granos de vidrio, polvo de vidrio, placas de vidrio, lunas, vidrio hueco, vidrio sinterizado), obtenidos p. ej. a partir de fundición de vidrio, así como al grabado de capas de vidrio poroso y no poroso de grosor variable que se produce sobre otros sustratos (p. ej. cerámicas, placas de metal, obleas de silicio) mediante diferentes procedimientos conocidos por el especialista en la materia (p. ej. CVD, PVD, recubrimiento por rotación de precursores que contienen Si, oxidación térmica,...).

Las pastas de grabado se aplican en una única etapa de proceso sobre la superficie del sustrato a grabar. De este modo, la superficie a grabar puede ser una superficie o parte de una superficie en un cuerpo homogéneo macizo poroso o no poroso de un vidrio basado en óxido de silicio o nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio (p. ej. la superficie de un vidrio de óxido de silicio) y/o una superficie o parte de una superficie en una capa porosa y no porosa de vidrio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio sobre un material de soporte.

Una técnica apropiada para la aplicación de la pasta de grabado sobre la superficie del sustrato a grabar con elevado grado de automatización y rendimiento es la técnica de impresión. Son procedimientos conocidos por el especialista especialmente las técnicas de serigrafía, impresión por clichés, tampografía, estampado, chorro de tinta. También es posible una aplicación manual.

Dependiendo de la configuración del tamiz, plantilla, cliché, sello y el control de patrones es posible aplicar las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención en toda la superficie o selectivamente según el patrón de estructura de grabado, sólo en los lugares en los que se desea un grabado. Se suprimen la totalidad de etapas de enmascaramiento y litografía como se han descrito en A). El proceso de grabado se puede llevar a cabo con o sin aporte de energía, p. ej. en forma de radiación térmica (con rayos IR). Tras efectuar el grabado las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano se eliminan de la superficie grabada mediante lavado con un disolvente adecuado y/o calcinación.

Mediante la variación de las magnitudes siguientes se pueden ajustar las profundidades de grabado en vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y/u otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus

capas de grosor variable, y en el grabado selectivo de estructuras adicionalmente la nitidez de contornos de las estructuras grabadas:

- concentración y composición de los componentes de grabado
- concentración y composición de los disolventes empleados
- 5 • concentración y composición del sistema de espesantes
- concentración y composición de los ácidos añadidos dado el caso
- concentración y composición de los aditivos añadidos dado el caso, como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireantes, promotores de adhesión
- 10 • la viscosidad de las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención
- duración del grabado con o sin aportación de energía en las superficies inorgánicas y sus capas impresas con las correspondientes pastas de grabado y
- aportación de energía en el sistema impreso con la pasta de grabado.

15 La duración del grabado según la finalidad de aplicación, la profundidad de grabado deseada y/o la nitidez de contornos deseada de las estructuras de grabado, se encuentra entre algunos segundos y varios minutos. En general se ajusta una duración de grabado entre 1 – 15 min.

20 Las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención son –en comparación con los agentes de grabado líquidos, disueltos o en forma de gas, como los ácidos minerales inorgánicos del grupo del ácido fluorhídrico, fluoruro, HF gas y SF<sub>6</sub>– de forma ventajosa, esencialmente más sencillas y más seguras de manipular y ahorran agente de grabado.

Las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, descritas según la invención, que presentan un comportamiento de flujo no newtoniano se componen de:

- a. un componente de grabado para vidrio y para otros sistemas basados en SiO<sub>2</sub> y sus capas
- b. disolvente
- 25 c. agente espesante
- d. dado el caso ácido(s) orgánico(s) y/o inorgánico(s)
- e. dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireantes, promotores de adhesión

30 El efecto de grabado de las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, descritas según la invención, con un comportamiento de flujo no newtoniano sobre superficies de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio se basa en el uso de soluciones de componentes que contienen fluoruro con o sin adición de ácido, en particular soluciones de fluoruros, bifluoruros, tetrafluoroboratos como p.ej. fluoruro de amonio, de álcali, de antimonio, bifluoruro de amonio, álcali, calcio, tetrafluoroborato de amonio alquilado, potasio, así como sus mezclas. Estos componentes de grabado son eficaces

35 en las pastas de grabado a temperaturas en el intervalo de 15 – 50°C, en particular a temperatura ambiente, y/o se activan mediante aportación de energía, por ejemplo mediante radiación térmica por rayos IR (hasta aprox. 300°C), radiación UV o láser.

La proporción de componentes de grabado empleados se encuentra en un intervalo de concentración de 2 -20% en peso, preferentemente en el intervalo de 5 -15% en peso, referido a la masa total de pasta de grabado.

40 El disolvente puede representar el componente principal de la pasta de grabado. La proporción se puede encontrar en el intervalo de 10 – 90% en peso, preferentemente en el intervalo de 15 – 85% en peso, referido a la masa total de pasta de grabado.

## ES 2 400 933 T3

Los disolventes apropiados pueden ser disolventes inorgánicos y/u orgánicos o mezclas de los mismos. Los disolventes apropiados que se pueden emplear puros o en las mezclas adecuadas pueden ser, según la finalidad de uso:

- agua
- 5 • alcoholes mono o polivalentes, como p. ej. etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol o sus mezclas
- cetonas como p. ej. acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona o 1-metil-2-pirrolidona
- 10 • éteres como éter etilenglicolmonobutílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico o éter dipropilenglicolmonometílico
- carboxilatos como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo
- ésteres del ácido carbónico como propilencarbonato
- ácidos inorgánicos minerales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico o ácidos orgánicos que presentan una longitud de cadena de restos alquilo de  $n = 1 - 10$ , o sus mezclas. El resto alquilo puede ser tanto de cadena lineal como ramificado. En particular son apropiados los ácidos carboxílicos, hidroxicarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido oxálico arriba indicados.
- 15

Estos disolventes o sus mezclas también son apropiados, entre otros, una vez realizado el grabado, para volver a retirar el medio de grabado y, dado el caso, lavar la superficie grabada.

- 20 La viscosidad de las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención, se consigue mediante agentes espesantes reticulantes que se hinchan en la fase líquida, y se puede modificar según el ámbito de aplicación deseado. Las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención, comprenden todas las pastas de grabado que no presentan ninguna constancia de viscosidad por la
- 25 velocidad de cizalladura, en particular pastas de grabado con efecto reductor de cizalladura. La red formada por el agente espesante se rompe bajo la carga de cizalladura. La reconstrucción de la red se puede realizar sin retraso (pastas de grabado de estructura viscosa con comportamiento de flujo plástico o pseudoplástico) o con retraso (pastas de grabado con comportamiento de flujo tixotrópico).

- 30 Las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas con un comportamiento de flujo no newtoniano son totalmente homogéneas con la adición de agentes espesantes. No se emplean espesantes en forma de partícula, como p. ej. resinas acrílicas o de silicona en forma de partícula.

Los agentes espesantes posibles son polímeros basados en las siguientes unidades monoméricas:

- unidades glucosa
- 35 - celulosa/derivados de celulosa seleccionados del grupo etil-, hidroxilpropil-, hidroxiletilcelulosa y las sales del éter de ácido glicólico de celulosa, incluida la carboximetilhidroxiletilcelulosa sódica
- almidones / derivados de almidón seleccionados del grupo de carboximetil almidón sódico y éteres de almidón, o heteropolisacáridos aniónicos
- unidades acrilato
- 40 - unidades metacrilato funcionalizadas, en particular metacrilato/metacrilamida catiónicos como Borchigel® A PK
- unidades vinilo funcionalizadas, es decir,
- alcoholes polivinílicos con diferente grado de hidrólisis, en particular Mowiol® 47-88 (parcialmente hidrolizado, es decir, unidades de acetato de vinilo y alcohol vinílico) o Mowiol® 56-98 (totalmente hidrolizado)

## ES 2 400 933 T3

- polivinilpirrolidonas (PVP), en particular PVP K-90 o PVP K-120

Los espesantes se pueden emplear solos o en combinación con otros espesantes.

La proporción de agente espesante necesario para el ajuste preciso del intervalo de viscosidad y fundamental para la formación de una pasta imprimible, se encuentra en el intervalo de 0,5 – 25% en peso, preferiblemente 3 -20% en peso referido a la masa total de pasta de grabado.

5

Como ya se ha descrito, las pastas de grabado según la invención con adición de agente espesante también son completamente homogéneas. No contienen espesantes en forma de partícula, como p. ej. resinas acrílicas o de silicona en forma de partícula.

Los ácidos orgánicos e inorgánicos cuyo valor de  $pK_a$  se encuentra entre 0 – 5 se pueden añadir a las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención. Los ácidos inorgánicos minerales como p. ej. ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, así como ácidos orgánicos que presentan una longitud de cadena de restos alquilo de  $n = 1 - 10$ , mejoran el efecto de grabado de las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano. El resto alquilo de los ácidos orgánicos puede ser tanto de cadena lineal como ramificado, en particular son apropiados los ácidos carboxílicos, hidroxicarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido oxálico u otros apropiados. La proporción de lo(s) ácido(s) se puede encontrar entre 0 - 80% en peso referido a la masa total de pasta de grabado.

15

Son aditivos con propiedades ventajosas para el fin deseado los antiespumantes, como p. ej. el que se puede conseguir con el nombre comercial TEGO® Foamex N,

20

agentes tixotrópicos como BYK® 410, Borchigel® Thixo2,

agentes de control del flujo como TEGO® Glide ZG 400,

desaireantes como TEGO® Airex 985 y

promotores de adhesión como Bayowet® FT 929.

Estos pueden influir positivamente en la capacidad de impresión de la pasta de grabado. La proporción de aditivos se encuentra en el intervalo de 0 – 5% en peso referido a la masa total de la pasta de grabado.

25

Ámbitos de aplicación para las pastas de grabado según la invención se encuentran, por ejemplo, en

- la industria de células solares (componentes fotovoltaicos como células solares, fotodiodos)
- industria de semiconductores
- industria del vidrio

30

- electrónica de alto rendimiento

Las nuevas pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención, se pueden emplear en cualquier lugar en el que se desee un grabado en toda la superficie y/o estructurado de superficies de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio, así como sus capas.

Así se pueden grabar superficies enteras pero también selectivamente estructuras individuales en vidrios homogéneos macizos porosos y no porosos y otros sistemas homogéneos macizos porosos y no porosos basados en óxido de silicio y nitruro de silicio hasta la profundidad deseada, es decir, el proceso de grabado puede comprender todos los intervalos entre el raspado microestructural (incluso vidrios transparentes con efecto de dispersión de luz) pasando por efectos de esmerilado/mateado, hasta el grabado de estructuras de grabado más profundas (p. ej. marcajes, ornamentos/patronos). Los ámbitos de aplicación son, p. ej.:

40

- la fabricación de ventanas de observación para armaduras, aparatos de medida de todo tipo

- la fabricación de soportes de vidrios para aplicaciones de exterior (p. ej. para células solares y colectores térmicos)

- superficies de vidrios grabados en el ámbito médico y sanitario, así como con fines decorativos, incluidas las aplicaciones artísticas y arquitectónicas

5 • recipientes de vidrio grabado para artículos cosméticos, productos alimentarios, bebidas

- grabado específico de vidrios y otros sistemas basados en óxido de silicio con finalidades de marcaje e identificación, p. ej. para el marcaje/identificación de vidrio de recipientes y vidrio plano

- grabado específico de vidrios y otros sistemas basados en óxido de silicio para ensayos mineralógicos, geológicos y microestructurales

10 En particular los procedimientos de serigrafía, impresión por clichés, tampografía, estampado, chorro de tinta son técnicas apropiadas para la aplicación de pastas de grabado. En general, además de los procedimientos de impresión mencionados, también es posible una aplicación manual (p. ej. con pincel).

Además de la aplicación industrial, las pastas de grabado también son apropiadas para requerimientos de bricolaje y aficiones.

15 Las pastas de grabado imprimibles, homogéneas, exentas de partículas, con un comportamiento de flujo no newtoniano descritas según la invención, se pueden emplear en cualquier lugar en el que se tengan que grabar capas de vidrios y otros sistemas basados en óxido de silicio, así como sistemas basados en nitruro de silicio de grosor variable, en toda la superficie y/o estructuradas. Los ámbitos de aplicación son, p. ej.:

20 • etapas de grabado completas en capas de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio, que conducen a la fabricación de componentes fotovoltaicos como células solares, fotodiodos y similares, siendo éstas en particular

a) la eliminación de capas de óxido de silicio, de óxido de silicio dopado (p. ej. vidrio de fósforo tras el dopaje n de células solares) y de nitruro de silicio

25 b) la apertura selectiva de capas de pasivación de óxido de silicio y nitruro de silicio para la producción de emisores selectivos de doble etapa (tras la apertura, dopaje adicional para la obtención de capas  $n^+ +$ ) y/o  $p^+$ - Back-Surface-Fields (BSF) locales

c) el grabado de bordes de placas de células solares recubiertas de óxido de silicio y/o nitruro de silicio

30 • etapas de grabado completas en capas de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio, que conducen a la fabricación de componentes semiconductores y circuitos y requieren la apertura selectiva de capas de pasivación de óxido de silicio y nitruro de silicio

- etapas de grabado completas en capas de vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio, que conducen a la fabricación de componentes en electrónica de alto rendimiento

35 En particular los procedimientos de serigrafía, impresión por clichés, tampografía, estampado, chorro de tinta son técnicas apropiadas para la aplicación de pastas de grabado. En general, además de los procedimientos de impresión mencionados también es posible una aplicación manual.

Además de la aplicación industrial, las pastas de grabado también son apropiadas para requerimientos de bricolaje y aficiones.

40 **Ejemplos**

Para una mejor comprensión y para ilustrar la invención, a continuación se presentan ejemplos que se encuentran en el marco de protección de la presente invención, aunque no son adecuados para limitar la invención a estos ejemplos.



**Ejemplo 1**

21 g éter etilenglicolmonobutílico

39 g solución al 35% de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

30 g ácido fórmico (al 98-100%)

5 10 g PVP K-120

10 En un recipiente de PE se introduce éter etilenglicolmonobutílico y ácido fórmico. A continuación se añade una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  al 35%. Después se realiza la adición sucesiva de PVP K-120 bajo agitación (al menos 400 rpm). Durante la adición y aprox. 30 min después se debe seguir agitando intensamente. El llenado en el contenedor se realiza tras un corto tiempo de reposo. El tiempo de reposo es necesario para que se puedan dispersar las burbujas formadas en la pasta de grabado.

Esta mezcla da como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma específica vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas, en toda la superficie o en estructuras, con y/o sin aportación de energía hasta una profundidad deseada.

15 La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de óxido de silicio obtenida térmicamente asciende a 120 nm/min para el grabado de toda la superficie. La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de nitruro de silicio (índice de rotura  $n=1,98$ ) obtenida mediante PE-CVD asciende a 70 nm/min para el grabado de toda la superficie.

20 La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar p. ej. con agua del material impreso o del soporte de la pasta (tamiz, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.) o se puede eliminar por calcinación en el horno.

**Ejemplo 2**

22 g éter trietilenglicolmonometílico

43 g solución al 35% de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

20 g agua desionizada

25 12 g PVP K-120

30 Se dispone éter trietilenglicolmonometílico y como en el Ejemplo 1 se añaden todos los componentes líquidos bajo agitación. Para finalizar se introduce sucesivamente el agente espesante PVP K-120 bajo agitación (al menos 400 rpm). Durante la adición y aprox. 30 min después se debe seguir agitando intensamente. El llenado en el contenedor se realiza tras un corto tiempo de reposo. El tiempo de reposo es necesario para que se puedan dispersar las burbujas formadas en la pasta de grabado.

Esta mezcla da como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma específica vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en  $\text{SiO}_2$  y nitruro de silicio y sus capas, en toda la superficie o en estructuras, con y/o sin aportación de energía hasta una profundidad deseada.

35 La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de óxido de silicio obtenida térmicamente asciende a 106 nm/min para el grabado de toda la superficie.

La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar p. ej. con agua del material impreso o del soporte de la pasta (tamiz, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.) o se puede eliminar por calcinación en el horno.

**Ejemplo 3**

40 12 g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sólido

142 g ácido láctico

10 g etilcelulosa

36 g éter etilenglicolmonobutílico

5 La etilcelulosa se mezcla sucesivamente con éter etilenglicolmonobutílico a 40°C en baño de agua dispuesto previamente. El  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sólido se disuelve en ácido láctico también bajo agitación y a continuación se añade a la pasta madre de etilcelulosa. Ambas partes juntas se agitan todavía 2h a 600 rpm.

Esta mezcla da como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma específica vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas, en toda la superficie o en estructuras, con y/o sin aportación de energía hasta una profundidad deseada.

10 La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de óxido de silicio obtenida térmicamente asciende a 23 nm/min para el grabado de toda la superficie.

La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar p. ej. con acetona o acetato de butilo del material impreso o del soporte de la pasta (tamiz, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.) o se puede eliminar por calcinación en el horno.

#### Ejemplo 4

15 15 g éter etilenglicolmonobutílico

15 g éter trietilenglicolmonometílico

29 g propilencarbonato

72 g ácido fórmico

46 g solución al 35% de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

20 24 g PVP K-90

25 En un recipiente de PE se introduce la mezcla de disolventes y el ácido fórmico. A continuación se añade una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  al 35%. Después se realiza la adición sucesiva de PVP K-120 bajo agitación (al menos 400 rpm). Durante la adición y aprox. 30 min después se debe seguir agitando intensamente. El llenado en el contenedor se realiza tras un corto tiempo de reposo. El tiempo de reposo es necesario para que se puedan dispersar las burbujas formadas en la pasta de grabado.

Esta mezcla da como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma específica vidrios basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y otros sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio y sus capas, en toda la superficie o en estructuras, con y/o sin aportación de energía hasta una profundidad deseada.

30 La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de óxido de silicio obtenida térmicamente asciende a 67 nm/min para el grabado selectivo de estructuras de aprox. 80  $\mu\text{m}$  de ancho. La velocidad de grabado determinada fotoespectrométricamente sobre una capa de nitruro de silicio obtenida mediante PE-CVD asciende a 35 nm/min para el grabado selectivo de estructuras de aprox. 100  $\mu\text{m}$  de ancho y una temperatura de grabado de 40 °C.

35 La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar p. ej. con agua del material impreso o del soporte de la pasta (tamiz, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.) o se puede eliminar por calcinación en el horno.

REIVINDICACIONES

1. Medio de grabado imprimible, homogéneo, exento de partículas, el cual ya es eficaz a temperaturas de 15 a 50°C y/o dado el caso se activa mediante aportación de energía para el grabado de superficies de vidrios, seleccionados del grupo de los vidrios basados en óxido de silicio y de los vidrios basados en nitruro de silicio,
- 5 **caracterizado porque** es una pasta de grabado con comportamiento de flujo no newtoniano, la cual contiene
- a) al menos un componente grabador, seleccionado del grupo de fluoruro, bifluoruro y tetrafluoroborato, en una cantidad de 2 – 20% en peso referido a la masa total,
- b) disolvente en una cantidad de 10 – 90 % en peso referido a la masa total
- 10 c) polímeros a base de unidades acrilato o vinilo funcionalizado y/o celulosa/derivados de celulosa, seleccionados del grupo etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, y las sales de glicolatos de celulosa, incluida carboximetilhidroxil-etilcelulosa sódica o derivados de almidón seleccionados del grupo almidón de carboximetilo sódico, éter de almidón como agente espesante en una cantidad de 0,5 -25 % en peso sobre la masa total y
- d) dado el caso, ácidos orgánicos y/o inorgánicos en una cantidad de 0 - 80 % en peso sobre la masa total, así como dado el caso
- 15 e) aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, promotores de adhesión en una cantidad de 0 – 5% en peso sobre la masa total
2. Medio de grabado imprimible según la reivindicación 1 para superficies de vidrio, **caracterizado porque** como agente espesante contiene polímeros basados en unidades acrilato o vinilo funcionalizado y heteropolisacáridos aniónicos.
- 20 3. Medio de grabado imprimible según la reivindicación 1 o 2 para superficies de vidrios, cuyos elementos se seleccionan del grupo calcio, sodio, aluminio, plomo, litio, magnesio, bario, potasio, berilio, boro, berilio, fósforo, galio, arsénico, antimonio, lantano, escandio, cinc, torio, cobre, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, vanadio, titanio, oro, platino, paladio, plata, cerio, cesio, niobio, tantalio, circonio, itrio, neodimio y praseodimio.
- 25 4. Medio de grabado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene al menos un ácido inorgánico y/u orgánico, presentándose lo(s) componente(s) grabador(es) en una concentración de 2 a 20% en peso referido a la masa total.
5. Medio de grabado según la reivindicación 4, **caracterizado porque** lo(s) componente(s) grabador(es) se encuentran en una concentración de 5 a 15 % en peso, referido a la masa total.
- 30 6. Medio de grabado según las reivindicaciones 1 y 4, **caracterizado porque** como componente grabador contiene al menos un compuesto de flúor seleccionado del grupo de fluoruro de amonio, de álcali, de antimonio, bifluoruro de amonio, álcali, calcio, tetrafluoroborato de amonio alquilado y potasio y,
- dado el caso, al menos un ácido mineral inorgánico seleccionado del grupo de ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico
- 35 y/o, dado el caso,
- al menos un ácido orgánico, el cual puede presentar un resto alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 – 10 átomos de C, seleccionado del grupo de los ácidos alquilcarboxílicos, los ácidos hidroxicarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos.
- 40 7. Medio de grabado según la reivindicación 1 o 4, **caracterizado porque** contiene un ácido orgánico seleccionado del grupo de ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico y ácido oxálico.
8. Medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizado porque** la proporción de ácidos orgánicos y/o inorgánicos se encuentra en un intervalo de concentración de 0 a 80 % en peso referido a la cantidad total de medio, poseyendo los ácido añadidos respectivamente un valor de pKa entre 0 y 5.

- 5 9. Medio de grabado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como disolvente se usa agua, alcoholes mono o polivalentes, como glicerina, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexenol, etilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol, así como sus éteres como éter etilenglicolmonobutílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico y éter dipropilenglicolmonometílico, y ésteres como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo, carbonatos como propilencarbonato, cetonas, como acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 1-metil-2-pirrolidona, como tales o en mezcla en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferentemente en una cantidad de 15 a 85% en peso, referido a la cantidad total de medio.
- 10 10. Medio de grabado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como agente espesante contiene polímeros basados en unidades acrilato o vinilo funcionalizado y, dado el caso, celulosa/derivados de celulosa o almidón/derivados de almidón y en una cantidad de 0,5 a 25% en peso, preferentemente 3 a 20% en peso, referido a la cantidad total.
- 15 11. Medio de grabado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene de 0 a 5% en peso, referido a la cantidad total, de aditivos seleccionados del grupo de antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireantes y promotores de adhesión.
- 20 12. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 en un proceso de grabado en el que éste se aplica sobre la superficie a grabar y se retira tras un tiempo de actuación de 1 a 15 min.
13. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 en procesos de impresión por serigrafía, impresión por clichés, tampografía, estampado, chorro de tinta y manual.
- 25 14. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 en fotovoltaica, técnica de semiconductores, electrónica de alto rendimiento, así como para la fabricación de fotodiodos y para la fabricación de soportes de vidrio para células solares o para colectores térmicos.
- 30 15. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 para el grabado de vidrios homogéneos, macizos, porosos o no porosos, basados en sistemas de óxido o nitruro de silicio, así como de capas de grosor variable de dichos sistemas.
- 35 16. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 para la eliminación de capas de óxido de silicio, de óxido de silicio dopado y de nitruro de silicio o para la apertura selectiva de capas de pasivación de óxido de silicio y nitruro de silicio para la producción de emisores selectivos de doble etapa y/o p<sup>+</sup>- Back-Surface-Fields locales.
- 40 17. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 para el grabado en toda la superficie y/o estructurado de capas de vidrios y otros sistemas basados en óxido de silicio, así como en nitruro de silicio de grosor variable
- o en el proceso de fabricación de componentes para electrónica de alto rendimiento
- o en el proceso de fabricación de semiconductores y sus circuitos
- 45 35 o para la apertura selectiva de capas de pasivación de óxido de silicio y nitruro de silicio para la producción de emisores selectivos de doble nivel y/o p<sup>+</sup>- Back-Surface-Fields locales
- o para el grabado de bordes de placas de células solares recubiertas de óxido de silicio y nitruro de silicio.
- 40 18. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 para ensayos microestructurales.
19. Procedimiento para el grabado de superficies inorgánicas cristalinas de tipo vidrio, **caracterizado porque** el medio de grabado según las reivindicaciones de la 1 a la 10 se aplica en toda la superficie o según el patrón de estructura de grabado directamente sólo en los lugares en los que se desea un grabado y tras realizar el grabado se lava con un disolvente o mezcla de disolventes.
- 45 20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado porque** el medio de grabado se elimina por lavado con agua tras realizar el grabado.