

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 310**

51 Int. Cl.:

**C09K 13/06** (2006.01)

**H01L 21/306** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07818739 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2089491**

54 Título: **Medio imprimible para grabar capas oxídicas, transparentes y conductoras**

30 Prioridad:

**30.10.2006 DE 102006051735**

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

**31.07.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STOCKUM, WERNER y  
KUEBELBECK, ARMIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 416 310 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

Medio imprimible para grabar capas oxídicas, transparentes y conductoras

5 La presente invención se refiere a nuevos medios de grabado imprimibles con propiedades mejoradas para utilizarlos en el proceso de elaboración de células solares. Se trata de composiciones adecuadas que contienen partículas, las cuales pueden grabarse de una forma muy selectiva mediante líneas y estructuras muy finas sin dañar ni afectar las superficies colindantes.

Estado de la técnica y objeto de la invención

10 En el proceso de elaboración de células solares deben estructurarse capas de óxido, entre otras, sobre un material de soporte. Por lo general, una célula solar de silicio cristalina consta de un sustrato tipo p en cuya parte delantera se difunde una capa gruesa homogénea de una sustancia conductora tipo n, por ejemplo, fósforo. Sobre la parte delantera y trasera de la oblea se aplica un contacto metálico conductor para eliminar la corriente que se genera bajo la incidencia de la luz. En vistas a una elaboración rentable y una producción adecuada a gran escala, por lo general el contacto se elabora mediante serigrafía.

15 Aparte de las capas de óxido que deben estructurarse en el marco de la elaboración de células solares, también deben grabarse capas de nitruro de silicio. Para el grabado de las capas de nitruro correspondientes, los métodos utilizados deben modificarse y las pastas de grabado deben adaptarse de una forma adecuada.

20 Las superficies de las células solares de silicio cristalinas se cubren con capas finas inorgánicas durante el proceso de elaboración, y, dado el caso, también tras su finalización. Estas capas presentan grosores en el intervalo de 20 a 200 nm, en la mayoría de los casos en el intervalo de 50 a 150 nm.

Por esto, en el transcurso del proceso de producción de las células solares de silicio cristalinas, es ventajoso grabar líneas finas en estas capas inorgánicas de las células solares en varias etapas de proceso.

25 Estas aberturas en la superficie de las células solares pueden utilizarse, por ejemplo, para obtener un denominado emisor selectivo, también llamado emisor de dos etapas. Para ello, en una posterior etapa de difusión, en las aberturas parciales de una barrera de difusión situada sobre el silicio, se genera un elevado dopaje tipo n, preferentemente mediante fósforo que se difunde. En la presente descripción se entiende por superficies inorgánicas compuestos de silicio oxídicos y que contienen nitruro, en particular superficies de óxido de silicio y nitruro de silicio. Los modos de acción de tales barreras de difusión son conocidos por los especialistas y se describen en la bibliografía [A. Goetzberger; B. Voß; J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, Teubner Studienbücher Stuttgart 1997, págs. 40; 107]. En este caso, las barreras de difusión pueden obtenerse de formas variadas:

30 Por ejemplo, se obtienen capas de dióxido de silicio muy gruesas mediante el tratamiento térmico del silicio en una atmósfera que contiene oxígeno a temperaturas en el intervalo de 900°C (óxido térmico).

35 Asimismo, los especialistas conocen la separación del dióxido de silicio mediante procedimientos CVD. En este caso, según las condiciones de reacción se distinguen, entre otros, los siguientes procedimientos

- APCVD (CVD a presión atmosférica)
- PE-CVD (CVD mejorado por plasma)
- LP-CVD (CVD a baja presión)

40 Estos procedimientos tienen en común que a partir de la fase gas de un precursor volátil, en el ejemplo del dióxido de silicio son, por ejemplo, silano (SiH<sub>4</sub>) o TEOS (tetraetilortosilicato), mediante la separación por descomposición del precursor sobre el sustrato objetivo, se obtienen los compuestos inorgánicos deseados.

45 Además, mediante recubrimiento por química húmeda con un precursor líquido o sólido disuelto en un disolvente o una mezcla de disolventes, se pueden obtener capas de dióxido de silicio que presentan una barrera de difusión. Estos sistemas líquidos se depositan sobre el sustrato a recubrir mayoritariamente mediante revestimiento por rotación. Los especialistas conocen estos sistemas como Spin-on-Glass (SOG, por las siglas en inglés).

En muchos casos la capa de SiO<sub>2</sub> depositada también se queda como capa de pasivación de baja reflexión. Este es el caso habitual, en particular en SiO<sub>2</sub> formadas térmicamente.

Excepto las capas de óxido de silicio, las capas conductoras transparentes (TCO) tienen un papel importante (p. ej.: pantallas LC, pantallas táctiles, etc.). Aparte de los compuestos de ZnO dopados de forma binaria o ternaria (como, p. ej., óxido de cinc-indio, Al-ZnO, antimonio-ZnO), en particular las capas de óxido de estaño e indio están muy extendidas. Los óxidos de estaño e indio son óxidos mixtos compuestos por óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y óxido de estaño (IV) ( $\text{SnO}_2$ ) (pero también pueden utilizarse con otros compuestos dopantes, como, p. ej., flúor en forma de  $\text{F}:\text{SnO}_2$ ). A continuación estas capas TCO se denominarán de forma ejemplar ITO. Estos semiconductores transparentes presentan la característica de conducir la electricidad y ser transparentes. En la industria electrónica se emplean para la elaboración de células solares de capa fina, electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido, diodos luminosos orgánicos y pantallas táctiles. Como semiconductor fuertemente reflector de la radiación infrarroja, las ITO también se aplican ocasionalmente en grandes superficies como protección contra el calor en vidrios de ventana. Del mismo modo, se pueden recubrir con ITO las más diversas superficies, por ejemplo, láminas de plástico, para que no se carguen electrostáticamente.

Por lo general, las ITO están compuestas por un 90% de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y un 10% de óxido de estaño (IV) ( $\text{SnO}_2$ ). El óxido de estaño (IV) genera como medio de dopaje las impurezas necesarias para una buena conductividad eléctrica en la estructura cristalina del óxido de indio. Las capas finas de típicamente unos 200 nm presentan una elevada transparencia y una resistencia laminar de aproximadamente  $6 \text{ Ohm}/\text{cm}^2$ .

Habitualmente, las ITO se aplican mediante pulverización catódica sobre los sustratos correspondientes, casi siempre cristales. Sin embargo, las ITO también pueden aplicarse por evaporación a un vacío elevado, para lo cual, no obstante, los componentes evaporados deben calentarse hasta  $360^\circ\text{C}$ , lo que limita la aplicabilidad.

Las capas de nitruro de silicio se utilizan menos como barreras de difusión en la técnica de las células solares cristalinas, aunque en principio también sean adecuadas para ello. Las capas de nitruro de silicio se utilizan básicamente como capas de pasivación y antirreflexión.

En la elaboración de células solares de silicio cristalinas también es ventajoso poder generar aberturas dirigidas en las capas de nitruro de silicio. Como ejemplo se menciona aquí la aplicación de pastas conductoras de la electricidad. Por lo general, estas pastas metálicas se aplican mediante un proceso "fire-through" a temperaturas de unos  $600^\circ\text{C}$  a través de la capa de nitruro de silicio, con lo cual se hace posible un contacto eléctrico con la capa emisora. Por lo tanto, debido a las elevadas temperaturas, las pastas de metalización basadas en polímeros (resina epoxi o fenólica) no se utilizan para este propósito. Durante la realización del proceso "fire-through" también se originan defectos cristalinos y contaminaciones metálicas en el silicio que se encuentra debajo. Además, según el sistema, la capa de pasivación se destruye completamente a través de la pasta metálica impresa que se encuentra encima. Por consiguiente, sería más ventajoso elaborar una abertura parcial más estrecha en la capa de nitruro de silicio para el contacto eléctrico, y la conservación de la capa de pasivación en las zonas circundantes que se cubren mediante la capa de metalización dispuesta encima.

Aparte de las barrera de difusión puras, compuestas por dióxido de silicio o nitruro de silicio, también pueden utilizarse capas de vidrio finas en la elaboración de células solares de silicio cristalinas.

Definición de vidrio:

De por sí, se entiende por vidrio una masa homogénea, p. ej., vidrio de cuarzo, vidrio de ventana, vidrio de borosilicato, pero también capas finas de estos materiales, las cuales pueden obtenerse sobre otros sustratos (p. ej.: cerámicas, chapas metálicas, obleas de silicio) mediante distintos procedimientos conocidos por el especialista (CVD, PVD, spin-on, oxidación térmica, entre otros).

En adelante se entenderán por vidrios los materiales que contienen óxido de silicio y nitruro de silicio que sin cristalización de los componentes del vidrio existen en un estado de agregación amorfo sólido y presentan en la microestructura un elevado grado de defectos debido a la ausencia de un orden de largo alcance.

Aparte del vidrio de  $\text{SiO}_2$  puro (vidrio de cuarzo) se incluyen todos los vidrios (p. ej., vidrios dopados como vidrios de borosilicato, fosfosilicato y borofosfosilicato, vidrios de color, opalinos, cristalinos, 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, tántalo, circonio, neodimio, praseodimio, los cuales pueden presentarse en los vidrios en forma de óxidos, carbonatos, nitratos, fosfatos, sulfatos y/o halogenuros y actúan como elementos de dopaje en los vidrios. Los vidrios dopados son, p. ej., vidrios de borosilicato, fosfosilicato y borofosfosilicato, vidrios de color, opalinos, cristalinos y vidrios ópticos. Asimismo, el nitruro de silicio puede contener otros elementos como boro, aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico o antimonio. Definición de sistemas basados en óxido de silicio y nitruro de silicio: en adelante se definen como sistemas basados en óxido de silicio todos los sistemas cristalinos que no entran en la definición anterior de vidrios de  $\text{SiO}_2$  amorfos y que están basados en dióxido de silicio, los cuales pueden ser en

particular las sales y ésteres del ácido ortosilícico y sus productos de condensación -denominados en conjunto silicatos por los especialistas- así como cuarzo y vitrocerámica.

5 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. Se incluyen, aparte del SiO<sub>2</sub> puro (cuarzo, tridimita, cristobalita), todos los sistemas que se basan en SiO<sub>2</sub> que están formados por tetraedros de [SiO<sub>4</sub>] "discretos" y/o enlazados como, p. ej., nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, 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, halógenos.

10 En adelante, se definen como sistemas basados en nitruro de silicio todos los sistemas cristalinos y semicristalinos (denominados mayoritariamente microcristalinos) que no entran en la definición anterior de vidrios/capas de nitruro de silicio amorfos. Entre ellos figura Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en sus modificaciones como α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y todas las capas cristalinas y semicristalinas de SiN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>:H. El nitruro de silicio cristalino puede contener otros elementos como boro, aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico o antimonio.

15 Grabado de estructuras

Mediante el uso de medios de grabado, es decir, de compuestos químicamente agresivos, se provoca la descomposición del material expuesto al ataque del medio de grabado. En la mayoría de casos, el objetivo es eliminar completamente la capa a grabar. El final del grabado se alcanza cuando se llega a una capa en gran parte resistente frente al medio de grabado. Además, existe el grabado parcial conocido por los especialistas de una capa a una fuerza requerida mayoritariamente definida.

20

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:

Según el estado de la técnica actual puede grabarse 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 o sus superficies y sus capas de grosor variable directamente mediante procedimientos de grabado basados en láser o tras un enmascaramiento realizado por química húmeda ([1] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1; [2]J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1) o mediante procedimientos de grabado en seco ([3] M. Köhler "Ätzverfahren für die Mikrotechnik", Wiley VCH 1983).

25

En el caso de los procedimientos de grabado basados en láser, el rayo láser escanea toda la muestra a grabar punto por punto o línea por línea sobre el vidrio en sistemas que orientan los vectores, lo que, además de un elevado grado de precisión, también requiere un gasto de ajuste y tiempo.

30

Los procedimientos de química húmeda y grabado en seco incluyen etapas de proceso con costes de material, de tiempo y económicos elevados.

A. Enmascaramiento de la zona que no se debe grabar, p. ej. mediante:

35

- Fotolitografía: Elaboración de un negativo o positivo de la estructura de grabado (según el barniz), barnizado de la superficie del sustrato (p. ej. mediante barnizado por rotación con un barniz fotosensible líquido), secado del barniz fotosensible, exposición de la superficie de sustrato barnizada, revelado, enjuague y, en caso necesario, secado.

B. Grabado de la estructura mediante:

40

- Procedimientos por inmersión (p. ej. grabado húmedo en bancos de química húmeda): Inmersión del sustrato en el baño de grabado, proceso de grabado, enjuague repetido en pila con cascada de H<sub>2</sub>O, secado
- Procedimientos spin-on o de pulverización: La disolución de grabado se aplica sobre un sustrato en rotación, el proceso de grabado puede efectuarse sin o con aportación de energía (p. ej.: radiación IR o UV), a continuación sigue el enjuague y el secado

45

- Procedimientos de grabado en seco como, p. ej., grabado con plasma en caros dispositivos de vacío o grabado con gases reactivos en reactores en continuo

C. Eliminación del barniz fotosensible:

En una última etapa de proceso debe eliminarse el barniz fotosensible que cubre la zona a proteger del sustrato. Esto puede efectuarse mediante disolventes, como, por ejemplo, acetona o disoluciones acuosas alcalinas diluidas. Finalmente, los sustratos se enjuagan y se secan.

5 Grabado de 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:

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 o sólo hasta una determinada profundidad, se utilizan principalmente procedimientos de grabado húmedo. 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  
10 baños de grabado que contienen mayoritariamente ácido fluorhídrico, tóxico y muy corrosivo, y, dado el caso, aditivos de otros ácidos minerales.

Los inconvenientes de los procedimientos de grabado descritos se basan en las etapas de proceso con elevados costes materiales, económicos y de tiempo, las cuales son parcialmente tecnológicas y muy costosas en cuanto a seguridad y, además, con frecuencia todavía se llevan a cabo en discontinuo.

15 En la solicitud de patente internacional WO 01/83391 A se describen medios de grabado en forma de pastas de grabado imprimibles, sin partículas y homogéneas con comportamiento de fluido no newtoniano para grabar superficies inorgánicas, amorfas o cristalinas tipo vidrio, en particular vidrios o cerámicas, preferentemente sistemas basados en SiO<sub>2</sub> o nitruro de silicio, así como el uso de estos medios de grabado. En la aplicación de estos medios sin partículas, en particular en el estampado de superficies, surgen problemas a causa de una solidez insuficiente de las líneas, puntos o estructuras impresas (fiabilidad estructural insuficiente), de modo que se produce una clara dilatación de la línea originalmente impresa (propagación de la especie de grabado hacia el fondo).

20 En el documento US 5,688,366 A se utilizan pastas de grabado con partículas para grabar una capa conductora transparente, como, p. ej., una capa ITO. Las pastas de grabado utilizadas se elaboran a partir de cloruro de hierro fundido con agua de cristalización, glicerina y partículas de polímero. Estas composiciones son adecuadas para grabar líneas de aproximadamente 1 mm de grosor. Las pruebas han demostrado que estas pastas de grabado no son adecuadas para grabar líneas muy finas de un grosor inferior a 1 mm, íntegras y sin imperfecciones, y además, independientemente de si se utilizan partículas de polímero con un diámetro de 0,01 µm o de 30 µm para la elaboración de las pastas.

30 En el documento WO 2006/074791 se revelan pastas de grabado que son adecuadas para grabar líneas muy finas y uniformes con un grosor de menos de 100 µm y de estructuras finas sobre capas de dióxido de silicio y nitruro de silicio, en particular también en capas conductoras, las cuales se encuentran en células solares de silicio. La pasta de grabado contiene un componente corrosivo, un disolvente, una partícula inorgánica y/o de polímero, dado el caso, al menos un espesante orgánico disuelto homogéneamente, dado el caso, al menos un ácido orgánico y/o inorgánico, así como, dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión.

#### Definición de los objetivos

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar pastas de grabado nuevas y económicas para grabar líneas muy finas y homogéneas con un grosor de menos de 100 µm, en particular de menos de 80 µm, y estructuras muy finas sobre capas de dióxido de silicio y/o nitruro de silicio, en particular, también en capas conductoras, las cuales se encuentran en células solares de silicio. Asimismo, es objeto de la presente invención proporcionar nuevos medios de grabado que tras el grabado puedan eliminarse de la superficie tratada de un modo fácil sin dejar residuos y que, en comparación con las pastas conocidas, presenten propiedades menos contaminantes.

#### Breve descripción de la invención

Este objetivo se consigue mediante un nuevo medio de grabado que se puede imprimir y dispensar para grabar superficies y capas oxidicas, transparentes y conductoras en forma de una pasta de grabado que contiene

- a) ácido fosfórico en una concentración en el intervalo de aproximadamente 35 a 50% en peso,
- b) al menos un disolvente
- c) grafito o negro de carbón con un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 80 nm a 20 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g, en una cantidad de menos de 8% en peso, pero de más de 0,5% en peso,

50

d) dado el caso, un espesante, y

e) dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión.

5 En una forma de realización particular tales medios de grabado contienen polvo de grafito o de negro de carbón con diámetros de partícula relativos de menos de 50 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 50 a 70 m<sup>2</sup>/g. Ha demostrado ser particularmente ventajoso que el polvo de grafito o negro de carbón allí contenido presenten unos diámetros de partícula relativos en el intervalo de 30 nm a 45 nm. Unas propiedades especialmente buenas las tienen los medios de grabado que contienen polvo de negro de carbón con un diámetro de partícula relativo de 40 nm y con una superficie BET específica de 62 m<sup>2</sup>/g. Mientras que en composiciones anteriores era necesaria  
10 una elevada proporción de partículas sólidas, según la invención, se consiguen composiciones que ya pueden imprimirse en forma de líneas finas mediante la adición de menos de 8% en peso, pero más de 0,5% en peso, de grafito o negro de carbón con las propiedades mencionadas. Unas propiedades especialmente buenas las presentan composiciones con un contenido en polvo de grafito o negro de carbón en el intervalo de 3 a 7% en peso y que poseen una viscosidad en el intervalo de 25 a 35 Pas. Las composiciones correspondientes se pueden utilizar  
15 de forma ventajosa a temperaturas de entre 120 y 170°C para el grabado de capas ITO.

#### Descripción de la invención

Las nuevas formulaciones de pasta presentan unas cualidades considerablemente mejoradas en cuanto a limpieza de la superficie, precisión de la impresión y carga de las aguas residuales tras el proceso de grabado. Sorprendentemente, se ha descubierto que las pastas de grabado en las que se ha añadido polvo inorgánico de partículas extremadamente finas, en particular grafito y/o negro de carbón de partícula fina, presentan unas propiedades de limpieza mejoradas cuando se emplean para el grabado de ITO a temperaturas de entre 120 y 170 °C en comparación con pastas en las que se ha añadido grafito o negro de carbón comerciales. La limpieza final de las superficies tratadas se lleva a cabo con agua DI.

Además, una ventaja considerable de las nuevas formulaciones de pasta según la invención consiste en que los polvos inorgánicos contenidos se mantienen estables a las temperaturas de grabado y no se funden y, sin embargo, ayudan a que las pastas de grabado puedan aplicarse sobre la superficie en líneas o estructuras muy finas sin correrse ni deshilacharse y durante el proceso de grabado pueden difundirse en el punto de acción. En particular, mediante el uso de polvo inorgánico de grafito y/o negro de carbón con diámetros de partícula relativos de 20 nm a 80 nm, preferentemente de 45 nm a 30 nm, y una superficie BET específica en el intervalo de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 50 a 70 m<sup>2</sup>/g, se obtienen unos resultados mejorados. Es totalmente preferible el uso de polvos de negro de carbón con diámetros de partícula de aproximadamente 40 nm y con una superficie BET específica de aproximadamente 62 m<sup>2</sup>/g. El uso de este polvo de negro de carbón conduce a unos resultados de grabado especialmente buenos. En comparación con el uso de polvos de polímero, cuyo tamaño de partícula más pequeño se encuentra en 3 – 5 µm, mediante la adición de nanopartículas de negro de carbón pueden imprimirse y grabarse  
35 líneas considerablemente más finas y estructuras considerablemente más pequeñas, es decir, se consigue una precisión de impresión considerablemente mejorada y se pueden imprimir y grabar estructuras claramente más pequeñas sobre ITO. En consecuencia, surgen nuevas posibilidades de aplicación en pantallas sencillas, así como en pantallas de TFT de alta definición, como se muestra en las figuras de la 1 a la 3.

Para la elaboración de las pastas según la invención se utilizan polvos de grafito y de negro de carbón disponibles en el mercado, los cuales presentan las propiedades previamente descritas y cumplen con los requisitos de tamaño y superficie. En este caso se podría mencionar, por ejemplo, el producto comercial Super P<sup>TM</sup> (Carbon Black conductor, de la empresa TIMCAL Graphite & Carbon, Suiza). Para determinar los tamaños de partícula pueden emplearse los métodos habituales. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede determinarse mediante espectroscopia de correlación de partículas (PCS, por sus siglas en inglés), en la que la prueba se lleva a cabo con un Malvern Zetasizer según las instrucciones de uso. En este caso, el diámetro de partícula se determina como valor d<sub>50</sub> o d<sub>90</sub>. Los diámetros de partícula indicados se expresan preferentemente como valores d<sub>50</sub>.

Los diámetros de partículas se pueden determinar en general mediante difracción láser, junto con un análisis en línea. Para este propósito, un rayo láser irradia una nube de partículas que está distribuida en un gas transparente, p. ej. aire. Las partículas refractan la luz, con lo cual las partículas pequeñas refractan la luz con un ángulo más grande que las partículas grandes. Por lo tanto, el ángulo de dispersión presenta una relación directa con el tamaño de partícula. A medida que el tamaño de partícula aumenta, el ángulo de dispersión observado aumenta de forma logarítmica. La luz refractada se mide mediante varios fotodetectores dispuestos a distintos ángulos. El análisis de las mediciones se efectúa preferentemente mediante el uso de la teoría de la difracción de la luz de Mie, la cual se basa en la ecuación de Maxwell del campo electromagnético. Esta teoría se basa en dos suposiciones. Por un lado, supone que las partículas a medir son esféricas, lo que es cierto tan solo para pocas partículas. El volumen de partícula se calcula a partir de la difracción del láser medida. Por otro lado, se basa en suspensiones de partículas diluidas. El procedimiento habitualmente utilizado para determinar los tamaños de partícula en el intervalo de

nanómetros mediante irradiación de luz dinámica se describe con más exactitud en el folleto "Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes", nota técnica sobre DLS, MRK656-01 de Malvern Instruments Ltd.

5 La determinación del tamaño partícula a nivel de nanopartícula también puede efectuarse con ayuda de imágenes con microscopio electrónico de barrido (imágenes SEM, por sus siglas en inglés). Para este propósito pueden prepararse emulsiones que contienen partículas, las cuales se aplican sobre una superficie adecuada en forma de capa muy fina mediante un procedimiento de revestimiento por rotación. Tras la evaporación del disolvente, se realizan las imágenes SEM y se miden los diámetros de partícula capturados. Mediante análisis estadístico se determina el diámetro de partícula relativo de la muestra medida. Se incluyen y describen métodos estandarizados para determinar tamaños de partícula y aparatos adecuados para ello en el documento ISO 13321, Methods for  
10 Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon correlation Spectroscopy, International Organisation for Standardisation [(ISO) 1996 (First Edition 1996-07-01)], incluidos métodos para determinar tamaños en el rango de nm.

15 Ha demostrado ser especialmente ventajoso que, mediante la aplicación según la invención de nanopartículas de negro de carbón, pueden reducirse considerablemente los aditivos sólidos en las composiciones de pastas de grabado. Sorprendentemente, se ha descubierto que el porcentaje de sustancias sólidas en las pastas de grabado puede reducirse en más del 70% en peso cuando se añaden nanopartículas de polvo de negro de carbón en comparación con el uso de partículas de polímero en pastas con una viscosidad comparable. Esto es válido en especial para el uso de grafito y/o negro de carbón con diámetros de partícula relativos en el intervalo de 20 nm a 80 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g.

20 En particular, cuando se utilizan partículas de negro de carbón con diámetros de partícula relativos de aproximadamente 40 nm y de una superficie BET específica de aproximadamente 62 m<sup>2</sup>/g como sustancia sólida en una composición correspondiente, los aditivos sólidos pueden reducirse en aproximadamente un 74 % en comparación con la adición de partículas de polímero con un diámetro de partícula en el intervalo de 3 a 5 µm para elaborar una pasta con una viscosidad de menos de 40 Pas, en particular de aproximadamente 30 Pas. De este modo pueden elaborarse pastas considerablemente menos contaminantes. Con ello, también puede prolongarse  
25 considerablemente el periodo de vida útil de los filtros de aguas residuales necesarios para eliminar las partículas en suspensión de las aguas residuales, o sea, para eliminar las partículas en suspensión de las aguas residuales que se acumulan en el proceso de enjuague para limpiar las superficies grabadas.

30 Sorprendentemente, a través de las mediciones se ha descubierto que las partículas de negro de carbón eliminadas en el lavado (carbono activo) presentan un efecto absorbente frente a los aditivos espesantes orgánicos y la proporción de disolvente orgánico de las pastas. Esto tiene como consecuencia que el valor de DBO5 (mg/l) en el agua residual puede reducirse mediante una simple filtración de partículas. El valor de DBO5 consiste en la demanda biológica de oxígeno (mg/l) del agua residual en 5 días, medido según DIN 38409 H51. Mientras que, por ejemplo, en el uso de una pasta de grabado con partículas de polímero en una composición por lo demás igual se obtiene un valor de DBO5 de 14 mg/l, para pastas con partículas de negro de carbón añadidas según la invención se obtiene un valor de DBO5 de sólo 7-8 mg/l para una cantidad de pasta por lo demás igual en el agua de enjuague (135 mg de pasta / 0,5 l de agua de enjuague).

40 Como componente de grabado eficaz, en particular el ácido fosfórico ha demostrado ser especialmente eficaz, también en concentraciones en el intervalo de aproximadamente 35 a 50% en peso. Especialmente eficaces han demostrado ser las composiciones con una concentración de ácido fosfórico en el intervalo de 40 a 50% en peso. Presentan unas propiedades muy especialmente ventajosas, puesto que pueden imprimirse bien sobre las superficies y se obtienen unos resultados de grabado muy buenos. En particular, se prefieren las pastas de grabado con un contenido de ácido fosfórico de 45 a 46% en peso.

45 Para la elaboración de las pastas de grabado, los distintos componentes se mezclan entre sí uno tras otro bajo agitación suficiente, es decir, de modo que durante la adición de los componentes de grabado la temperatura sólo pueda aumentar moderadamente, pero que durante la agitación se forme una pasta con una viscosidad adecuada.

50 Como ya se ha indicado previamente, las pastas de grabado pueden imprimirse en líneas y estructuras finas cuando contienen grafito y/o negro de carbón con un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 20 nm a 80 nm y una superficie BET específica de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g. De esta forma, la naturaleza de la superficie de las partículas no sólo es importante para las propiedades como pasta de grabado, sino que también influye considerablemente, como se ha descrito previamente, en el impacto ambiental de las pastas.

55 Por lo tanto, para la elaboración de las pastas según la invención se utiliza preferiblemente grafito y/o negro de carbón con un diámetro de partícula relativo de menos de 50 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 50 a 70 m<sup>2</sup>/g. En particular, se prefieren aquellos polvos con diámetros de partícula relativos en el intervalo de 30 nm a 45 nm, y se prefieren muy en especial los polvos de negro de carbón con un diámetro de partícula relativo de

40 nm y de una superficie BET específica de 62 m<sup>2</sup>/g, puesto que estas composiciones conducen a valores de DBO5 especialmente reducidos.

5 Para conseguir las propiedades ventajosas de las pastas, las partículas sólidas deben estar contenidas en la composición en forma de grafito y/o negro de carbón en cantidades inferiores al 8% en peso. En especial, se añade a las pastas de 3 a 7% en peso de nanopartículas de grafito o polvo de negro de carbón. En especial, mediante la adición de aproximadamente de 5 a 6% en peso, se obtienen pastas de grabado con una viscosidad en el intervalo de 25 a 35 Pas que pueden imprimirse de forma excelente, como muestran con mucha claridad las imágenes de grabado de la Fig. 1 a la Fig. 3. Sin embargo, también una pequeña adición de nanopartículas de negro de carbón o grafito en una cantidad de 0,5% en peso conduce a un comportamiento mejorado durante la impresión, en comparación con el uso de pastas que contienen partículas de polímero en la misma cantidad. Esta cantidad reducida de partículas ya hace posible una impresión con un ancho de línea reducido.

15 Aparte de las nanopartículas de grafito o negro de carbón, las pastas pueden contener espesantes, así como, dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópico, o agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión. Como disolvente, pueden introducirse agua y/o disolventes orgánicos. De esta forma, las pastas según la invención, aparte de los componentes principales ácido fosfórico y polvo de negro de carbón o grafito, pueden contener agua, polivinilpirrolidona y 1-metilpirrolidona. Mientras que se puede incluir 1-metilpirrolidona en la misma proporción que el ácido fosfórico, es habitual incluir polivinilpirrolidona en una cantidad de menos de 10% en peso, preferentemente en una cantidad aproximada de 5 a 6% en peso.

20 Aditivos con propiedades ventajosas para el propósito deseado son antiespumantes, como, p. ej., el disponible en el mercado bajo el nombre comercial TEGO® Foamex N,

agentes tixotrópicos, como BYK® 410, Borchigel® Thixo2,

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

desaireadores, como TEGO® Airex 985 y

agentes de adhesión, como Bayowet® FT 929.

25 Para los especialistas es evidente que estos aditivos también pueden sustituirse por otros productos con el mismo efecto disponibles en el mercado. En este contexto es fundamental que mediante la adición de tales aditivos se mejoren las propiedades del producto.

Los aditivos empleados especialmente en las pruebas realizadas también pueden deducirse a partir de los ejemplos expuestos a continuación.

30 Estos pueden tener una influencia positiva en la capacidad de impresión de las pastas 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.

Las pastas de grabado según la invención pueden imprimirse de una forma conocida sobre la superficie de las obleas. En particular se aplican en la impresión de líneas finas de < 50 µm. Esto es, por ejemplo, posible en el uso de un tamiz con los siguientes parámetros:

35	Número de malla:	tejido de acero 350 mesh/pulgada
	Diámetro de hilo:	16 µm
	Grosor de emulsión:	10 µm
	Salida en el proceso de impresión:	75 µm

40 En las figuras de la 1 a la 4 se reproducen los resultados de grabado para cuya elaboración se han impreso líneas de distinto grosor. Asimismo, en estas figuras puede reconocerse que con las pastas según la invención pueden grabarse líneas a una distancia de menos de 100 µm sin tener que trabajar con capas fotorresistentes. Por consiguiente, es posible obtener estructuras de grabado de elevada definición de forma sencilla mediante el uso de pastas de grabado según la invención.

La Fig. 1 muestra una línea de grabado de un grosor de 20,93 µm que se ha grabado en una capa ITO.



La Fig. 2 muestra tres líneas grabadas una al lado de la otra respectivamente a una distancia de 98,26  $\mu\text{m}$  con un grosor de 37,95  $\mu\text{m}$ .

La Fig. 3 muestra la estructura continua de una línea de grabado de 38,4  $\mu\text{m}$  de grosor.

5 Mediante las imágenes de grabado reproducidas se muestra que las pastas de grabado según la invención son adecuadas para grabar también líneas todavía más finas sin que se produzca una interrupción de las líneas en el transcurso de la trayectoria de grabado.

### Ejemplos

10 Para una mejor comprensión y para ilustrar la invención, a continuación se presentan ejemplos que se encuentran dentro del alcance de protección de la presente invención. Estos ejemplos también sirven para ilustrar posibles variantes. Sin embargo, debido a la validez general del principio de la invención descrito, los ejemplos no son apropiados para reducir el alcance de protección de la presente solicitud únicamente a éstos.

15 Para los especialistas es evidente que, tanto en los ejemplos indicados como en el resto de descripción, las cantidades de componentes presentes en las composiciones de las pastas siempre suman como máximo 100% y no pueden superar esta cantidad, incluso si se pudieran obtener valores más elevados a partir de los intervalos de porcentaje indicados.

### Ejemplo 1

Pasta de grabado con un aditivo sólido inorgánico con nanopartículas

218 g agua DI

223 g 1-metil-2-pirrolidona

20 1,6 g etilenglicol

A esta mezcla de disolventes se añaden bajo agitación uno tras otro

465 g de ácido fosfórico (85 %)

y

11 g de polivinilpirrolidona,

25 en la que la polivinilpirrolidona se mezcla bajo una agitación fuerte.

Entonces, a la mezcla clara homogénea se le añaden

50 g de negro de carbón

y se agita durante 2 horas.

30 La pasta lista para su uso puede imprimirse con un tamiz de tejido de acero inoxidable de 280 mesh. En principio también pueden utilizarse poliéster o materiales parecidos para tamices. Es crucial que el material para tamiz escogido sea inerte frente a los componentes de grabado contenidos en la composición de grabado.

La pasta de grabado elaborada ha resultado ser estable al almacenamiento durante un tiempo prolongado manteniendo las propiedades de grabado ventajosas.

35 En las siguientes tablas se ofrecen otros ejemplos de composiciones según la invención con propiedades ventajosas:

ES 2 416 310 T3

Aditivo	Trietilenglicol monometil éter [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Stabiteze QM [g]	Polietilenglicol [g]	Natrosol GR250 [g]	Ácido láctico (al 90%) [g]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (al 85%) [g]	1-Metil-2-pirrolidona [g]	Negro de carbón [g]	Grafito [g]	Etilenglicol [g]	PVP [g]
1	0	218	8	4	8	0	465	223	19	0	1,6	0
2	0	219	7,7	4	8,5	0	463	223	17	0	2	0
3	0	220	7,4	8	9	0	461	223	15	0	2,4	0
4	0	221	7,1	8	9,5	0	459	223	13	0	2,8	0
5	0	222	6,8	0	10	0	457	223	11	0	3,2	0
6	0	223	6,5	0	10,5	0	455	223	9	0	3,6	0
7	0	224	6,2	0	11	0	453	223	7	0	3	0
8	0	225	5,9	0	11,5	0	451	223	8	0	2,4	0
9	0	226	5,6	0	12	0	449	223	9	0	1,8	0
10	0	227	5,3	0	12,5	0	447	223	10	0	1,2	0
11	0	228	5	0	13	0	445	223	11	0	0,6	0
12	0	229	4,7	0	13,5	0	443	223	12	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	450	466	13	0	0	60
14	0	0	0	0	0	0	452	464	19	0	0	59,5
15	0	0	0	0	0	0	454	462	25	0	0	59
16	0	0	0	0	0	0	456	460	31	0	0	58,5
17	0	0	0	0	0	0	458	458	37	0	0	58
18	0	0	0	0	0	0	460	456	43	0	0	57,5
19	0	0	0	0	0	0	462	454	49	0	0	57
20	0	0	0	0	0	0	464	452	55	0	0	56,5
21	0	0	0	0	0	0	450	466	61	0	0	60
22	0	0	0	0	0	0	452	464	67	0	0	59,5
23	0	0	0	0	0	0	454	462	73	0	0	59

ES 2 416 310 T3

Aditivo	Trietilenglicol monometil éter [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Stabiteze QM [g]	Polietilenglicol [g]	Natrosol GR250 [g]	Ácido láctico (al 90%) [g]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (al 85%) [g]	1-Metil-2-pirrolidona [g]	Negro de carbón [g]	Grafito [g]	Etilenglicol [g]	PVP [g]
24	0	0	0	0	0	0	456	460	79	0	0	58,5
25	0	0	0	0	0	0	458	458	85	0	0	25
26	0	0	0	0	0	0	460	456	68	0	0	30
27	0	0	0	0	0	0	462	454	51	0	0	35
28	0	0	0	0	0	5	464	452	50	0	0	56,5
29	1	0	0	0	0	5	466	450	49	0	0	56
30	2	0	0	0	0	5	468	448	48	0	0	55,5
31	2	0	0	0	0	0	470	446	47	0	0	55
32	0	218	8	4	8	0	465	223	0	19	1,6	0
33	0	219	7,7	4	8,5	0	463	223	0	17	2	0
34	0	220	7,4	8	9	0	461	223	0	15	2,4	0
35	0	221	7,1	8	9,5	0	459	223	0	13	2,8	0
36	0	222	6,8	0	10	0	457	223	0	11	3,2	0
37	0	223	6,5	0	10,5	0	455	223	0	9	3,6	0
38	0	224	6,2	0	11	0	453	223	0	7	3	0
39	0	225	5,9	0	11,5	0	451	223	0	8	2,4	0
40	0	226	5,6	0	12	0	449	223	0	9	1,8	0
41	0	227	5,3	0	12,5	0	447	223	0	10	1,2	0
42	0	228	5	0	13	0	445	223	0	11	0,6	0
43	0	229	4,7	0	13,5	0	443	223	0	12	0	0
44	0	0	0	0	0	0	450	466	0	13	0	60
45	0	0	0	0	0	0	452	464	0	19	0	59,5
46	0	0	0	0	0	0	454	462	0	25	0	59

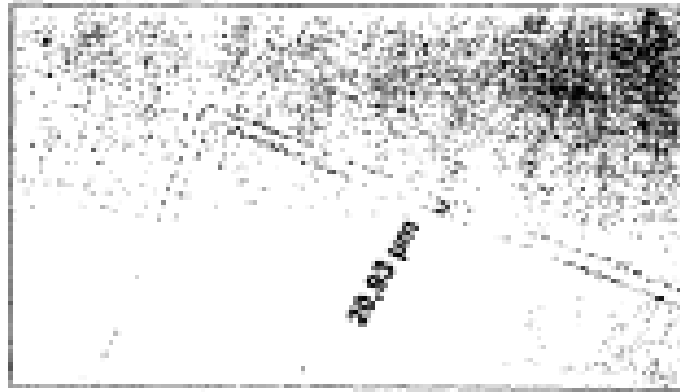
ES 2 416 310 T3

Aditivo	Trietilenglicol monometil éter [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Stabiteze QM [g]	Polietilenglicol [g]	Nattrosol GR250 [g]	Ácido láctico (al 90%) [g]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (al 85%) [g]	1-Metil-2-pirrolidona [g]	Negro de carbón [g]	Grafito [g]	Etilenglicol [g]	PVP [g]
47	0	0	0	0	0	0	456	460	0	31	0	58,5
48	0	0	0	0	0	0	458	458	0	37	0	58
49	0	0	0	0	0	0	460	456	0	43	0	57,5
50	0	0	0	0	0	0	462	454	0	49	0	57
51	0	0	0	0	0	0	464	452	0	55	0	56,5
52	0	0	0	0	0	0	450	466	0	61	0	60
53	0	0	0	0	0	0	452	464	0	67	0	59,5
54	0	0	0	0	0	0	454	462	0	73	0	59
55	0	0	0	0	0	0	456	460	0	79	0	58,5
56	0	0	0	0	0	0	458	458	0	85	0	58
57	0	0	0	0	0	0	460	456	0	68	0	57,5
58	0	0	0	0	0	0	462	454	0	51	0	57
59	0	0	0	0	0	5	464	452	0	50	0	56,5
60	1	0	0	0	0	5	466	450	0	49	0	56
61	2	0	0	0	0	5	468	448	0	48	0	55,5
62	2	0	0	0	0	0	470	446	0	47	0	55

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Medio de grabado que se puede imprimir y dispensar para grabar superficies y capas oxídicas, transparentes y conductoras en forma de una pasta de grabado que contiene
- a) ácido fosfórico en una concentración en el intervalo de aproximadamente 35 a 50% en peso,
  - 5 b) al menos un disolvente
  - c) grafito y/o negro de carbón con un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 20 nm a 80 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g, en una cantidad de menos de 8% en peso, pero de más de 0,5% en peso,
  - d) dado el caso, un espesante, y
  - 10 e) dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión.
- 2.** Medio de grabado según la reivindicación 1 que contiene polvo de grafito o de negro de carbón con diámetros de partícula relativos de menos de 50 nm y una superficie BET específica en el intervalo de 50 a 70 m<sup>2</sup>/g.
- 3.** Medio de grabado según la reivindicación 1 que contiene polvo de grafito o negro de carbón con diámetros de partícula relativos en el intervalo de 30 nm a 45 nm.
- 15 **4.** Medio de grabado según la reivindicación 1 que contiene polvo de negro de carbón con un diámetro de partícula relativo de 40 nm y una superficie BET específica de 62 m<sup>2</sup>/g.
- 5.** Medio de grabado según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4 que contiene polvo de grafito o de negro de carbón en una cantidad de 3 a 7% en peso y una viscosidad en el intervalo de 25 a 35 Pas.
- 20 **6.** Uso de un medio de grabado según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5 para grabar capas oxídicas, conductoras y transparentes durante la elaboración de semiconductores.
- 7.** Uso de un medio de grabado según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5 para grabar ITO a temperaturas entre 120 y 170°C.

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

