

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 087**

51 Int. Cl.:

C09K 13/02 (2006.01)

C03C 15/00 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07818738 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2099877**

54 Título: **Pastas de grabado que contienen partículas para superficies y capas de silicio**

30 Prioridad:

01.11.2006 DE 102006051952

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

10.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STOCKUM, WERNER;
KLEIN, SYLKE y
KUEBELBECK, ARMIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 531 087 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 que contienen partículas para superficies y capas de silicio

5 La presente invención se refiere a medios de grabado que contienen partículas en forma de pastas de grabado, los cuales son adecuados para el grabado de toda la superficie o el grabado selectivo de líneas o estructuras muy finas en superficies y capas de silicio así como en superficies vítreas, las cuales están formadas de compuestos de silicio adecuados. La presente invención también se refiere a la aplicación de las pastas según la invención en procedimientos para el grabado de tales superficies.

Estado de la técnica

10 Las superficies y capas de silicio se graban a menudo por química húmeda en baños de inmersión en la industria fotovoltaica, electrónica y de semiconductores. Este grabado en toda la superficie se puede realizar en medio ácido (grabado isotrópico) o en medio alcalino (grabado anisotrópico). En ácido se usan habitualmente mezclas de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, en álcali se usan bases fuertes como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), etc.

15 Para, además del grabado de toda la superficie (p. ej. grabado de pulido, grabado de textura), producir estructuras o patrones de grabado fino y definido (p. ej. para estructuras enterradas), hasta hace unos años, antes de la propia etapa de grabado eran necesarias etapas de proceso que requerían un coste económico, material y temporal elevado, como por ejemplo el proceso de enmascaramiento fotolitográfico conocido por el especialista.

En uno de dichos procesos de enmascaramiento se parte por lo general de una oblea de silicio. Sobre ésta se forma por oxidación térmica una capa gruesa de óxido y se estructura como sigue:

20 Mediante el recubrimiento con una capa fotorresistente, posterior secado, exposición a la luz UV y una fotomáscara y posterior revelado, se libera el óxido en los lugares deseados y después se elimina con ácido fluorhídrico. A continuación, se elimina la capa fotorresistente que aún queda, por ejemplo con un disolvente ("pelado"). La oblea de Si provista de este modo de una máscara de óxido se puede grabar ahora en una base fuerte, como p. ej. KOH al 30%, selectivamente en los lugares que no están recubiertos de óxido. La máscara de óxido es resistente frente a la base. Tras realizar el grabado selectivo del silicio se vuelve a eliminar la máscara de óxido, por lo general con ácido fluorhídrico.

25

Dichos procedimientos litográficos no se emplean en la fabricación industrial de células solares por razones de costes [1]. Sin embargo, también es necesaria la estructuración o abertura selectiva de la superficie o capa de silicio en el proceso de fabricación modificado.

30 Durante la fabricación de una célula solar de silicio estándar, se crea sobre una oblea dopada tipo p la unión pn necesaria para el efecto fotoeléctrico mediante una difusión de gas en horno de POCl_3 . Así, alrededor de toda la oblea se forma una capa de silicio dopada tipo n de 500 nm de grosor que se tiene que abrir o pelar parcialmente para la posterior aplicación fotovoltaica.

35 Esta abertura se puede realizar de forma mecánica, mediante corte por láser o en un procedimiento de grabado en seco, como mediante grabado por plasma.

Las desventajas del pelado mecánico, p. ej. de la abrasión de los bordes de las células en la última etapa del proceso de fabricación (tras la metalización), suponen una considerable pérdida de material en silicio (y pasta metálica), producen estrés mecánico y, dado el caso, provocan la aparición de defectos cristalinos en la célula solar.

40 El grabado por plasma se realiza con hidrocarburos fluorados, p. ej. con gas CF_4 o C_2F_6 en costosas instalaciones de vacío. Así, las células se apilan previamente y se graban en los bordes de las células en la instalación de grabado por plasma. En este proceso a menudo se producen problemas de manipulación considerables durante el apilado y por la alta proporción de rotura de obleas. Estos problemas tecnológicos aún se agravarán en el futuro, ya que a causa de los altos costes del material se pretende emplear sustratos de partida de silicio policristalinos cada vez más delgados ($< 200 \mu\text{m}$) frente a los grosores de sustrato habituales actualmente de 250-330 μm .

45

El pelado de la unión pn por láser, condicionado por el movimiento lineal (XY) necesario de la fuente láser puntual, es un procedimiento que consume mucho tiempo, limitando la producción. Los costes de inversión para esto son considerables. Además, se producen defectos cristalinos locales.

En los procedimientos actuales desarrollados sólo a escala de laboratorio y de cara aplicación para la elaboración de un emisor selectivo se emplea el enmascaramiento litográfico de óxido ya descrito anteriormente. El óxido enmascara la oblea, de manera que permanecen libres las zonas en las que posteriormente se encuentran los contactos. La oblea enmascarada se somete a una difusión de fósforo y se dopa con n^{++} en las zonas no enmascaradas. Tras la eliminación de la máscara de óxido la oblea en conjunto se dopa con n^+ [2].

De esta forma, se obtiene una célula solar con emisores selectivos, es decir, con zonas altamente dopadas con n^{++} de 2-3 μm de profundidad (zonas sin máscara de óxido y posteriormente dispuestas bajo los contactos) de una concentración de dopante de aprox. $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y un emisor plano (0,5-1 μm) dopado con n^+ por toda la célula solar con una concentración de aprox. $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Una alternativa al método litográfico consiste en el uso de líneas de contacto serigrafiadas como máscara de grabado. Para su elaboración, en la bibliografía se describe tanto el grabado por química húmeda como el plasmaquímico. En la inmersión de la célula solar serigrafiada en una mezcla de HF/HNO_3 –junto a la retirada de silicio proyectada entre las líneas de contacto– son una desventaja el ataque del silicio bajo las líneas de contacto y los posibles daños de grabado que se originan en las propias líneas de contacto metálicas. De esta forma, se produce un rápido empeoramiento del factor de relleno [3].

El grabado plasmaquímico (Reactive Ion Etching, RIE, grabado por iones reactivos) se realiza con gases como p. ej. SF_6 o SF_6/O_2 en costosas instalaciones de vacío y bajo considerables gastos de optimización tecnológica del proceso [4], [5], [6].

Así, además de la formación del emisor selectivo, la superficie de silicio del lado del emisor se estructura (cardado, "texturado") de manera que mejora el comportamiento de antirreflexión de la célula solar.

En los últimos años, para optimizar el procedimiento de fabricación de estructuras de semiconductores se han desarrollado medios de grabado que pueden imprimirse con propiedades de fluido no newtoniano que hacen posible ahorrar en las costosas etapas de enmascaramiento del proceso de producción. Inicialmente, para este propósito se utilizaban composiciones sin partículas. Por el contrario, en el documento WO 2006/074791A se describieron medios de grabado que se pueden imprimir y que contienen partículas con propiedades de fluido no newtoniano que son apropiados para el grabado selectivo de estructuras y líneas finas en superficies y se pueden utilizar en la fabricación de células solares. Se trata, además, de medios de grabado en los que actúan como componentes de grabado ácido fosfórico o sales de ácido fosfórico tras la activación mediante calor. Como partículas se utilizan partículas poliméricas orgánicas con un diámetro relativo de 10 hasta 30 μm , las cuales interactúan con el resto de componentes de la composición y crean una red a nivel molecular, de forma que se produce un aumento de la viscosidad.

A partir del documento US 5,688,366 A se conocen composiciones de pastas de grabado para la aplicación en la tecnología de semiconductores, las cuales contienen aditivos en forma de partícula para aumentar la viscosidad. En el caso de las partículas añadidas, se trata de partículas poliméricas que se seleccionan de forma que o bien cambian en la estructura macromolecular durante el grabado a temperatura elevada o bien reaccionan con los componentes de la pasta. Además, estas partículas tienen un punto de fusión que se encuentra por encima de la temperatura a la que se realiza la etapa de grabado. En estas composiciones se utiliza preferentemente como componente de grabado cloruro de hierro (III).

A partir del documento WO 2004/032218 A1 se conoce un procedimiento simplificado en el que se consiguen en las superficies de las obleas líneas o estructuras finas mediante la acción de pastas de grabado alcalinas impresas selectivamente. En el caso de las pastas utilizadas se trata de composiciones sin partículas en las cuales actúan, por ejemplo, KOH o NaOH como componentes de grabado. Una desventaja de estas pastas de grabado que contienen hidróxido potásico o sódico es la fuerte higroscopicidad. De esta forma, en el tiempo entre su aplicación y su eliminación de la superficie a grabar, la pasta se diluye más o menos por la incorporación de humedad del aire del ambiente. Al aumentar la duración del grabado, se debilita continuamente el poder de grabado de la pasta. Simultáneamente, la viscosidad de la pasta se reduce a causa de la absorción de líquido y las pastas impresas en forma de líneas o estructuras se corren. Al aumentar el tiempo de actuación, las líneas impresas se ensanchan a causa de este efecto. Las pastas que se diluyen y se corren rodean los flancos de los surcos de grabado y graban antes las superficies intactas. Al mismo tiempo, la máxima profundidad de grabado a alcanzar está limitada a causa de la continua dilución. Además, con las pastas conocidas que contienen hidróxido potásico sólo se pueden estructurar superficies de silicio puras con una velocidad suficiente en un proceso técnico. Por el contrario, hasta ahora los sistemas de varias capas, los cuales constan de capas de silicio puras y capas de derivados de silicio, por ejemplo de vidrio de fosfosilicato, se graban con varios tipos de pastas en etapas consecutivas una tras otra.

[1] W. Wetting, Phys. Bl. 12 (1997), pág.1197-1202

[2] J. Horzel, J. Slufzik, J. Nijs, R. Mertens, Proc. 26th IEEE PVSC, (1997), pág. 139-42

[3] M. Schnell, R. Lüdemann, S. Schäfer, Proc. 16th EU PVSEC, (2000), pág. 1482-85

[4] D.S. Ruby, P. Yang, S. Zaidi, S. Brueck, M. Roy, S. Narayanan, Proc. 2nd World Conference and Exhibition on PVSEC, (1998), pág. 1460-63

5 [5] US 6,091,021 (2000), D.S. Ruby, W.K. Schubert, J.M. Gee, S.H. Zaidi

[6] US 5.871.591 (1999), D.S. Ruby, J.M. Gee, W.K. Schubert

[7] EP 0229915 (1986), M. Bock, K. Heymann, H.-J. Middeke, D. Tenbrink

[8] WO 00/40518 (1998), M. Luly, R. Singh, C. Redmon, J. Mckown, R. Pratt

[9] DE 10101926 (2000), S. Klein, L. Heider, C. Zielinski, A. Kübelbeck, W. Stockum

10 [10] A.F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag, Múnich 1967

[11] WO 2004/032218 A1,

Definición del objetivo

15 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento debidamente sencillo y rentable, así como una pasta de grabado que se pueda utilizar en el mismo, en el que se puedan evitar las desventajas y problemas definidos anteriormente y mediante el cual puedan grabarse superficies de silicio selectivamente para obtener emisores y para mejorar el comportamiento de antirreflexión.

Descripción de la invención

20 En particular, el objetivo se alcanza mediante la preparación de un medio de grabado para el grabado de superficies y capas de silicio en forma de una composición alcalina, en forma de pasta y espesada que, además de espesantes adecuados, contiene partículas poliméricas finas de fusión baja, las cuales se emplean en un procedimiento según la reivindicación 1.

25 Tales composiciones alcalinas que contienen partículas se deben preparar de una forma rentable. Se pueden aplicar sobre las zonas a grabar de forma rápida y selectiva, por ejemplo con un serigrafiador o un dispensador. Inmediatamente después de la impresión de la pasta en forma de líneas y estructuras finas se realiza el proceso de grabado deseado preferentemente a temperaturas elevadas. En este caso, sorprendentemente las partículas contenidas actúan de una forma estabilizadora en las formas de las líneas y estructuras impresas de las pastas de grabado.

30 Además de la abertura descrita de las uniones pn de una célula solar, a través del grabado selectivo de silicio con las pastas de grabado según la invención, se produce la obtención de emisores selectivos (también en dos etapas) en la fabricación a gran escala. Al mismo tiempo, a través del uso de las nuevas pastas de grabado se obtiene una mejora del comportamiento de antirreflexión de la célula solar pudiéndose limitar o evitar la falta de grabado de las capas de silicio en márgenes, bordes y en surcos de grabado.

Por consiguiente, la presente invención abarca un medio de grabado alcalino que se puede imprimir y dispensar en forma de una pasta de grabado que contiene partículas, la cual contiene

35 a) Al menos un componente de grabado básico

b) al menos un disolvente

c) partículas orgánicas muy finas con una temperatura de fusión baja y, dado el caso, partículas inorgánicas,

d) dado el caso, agentes espesantes y,

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

5 que se aplica selectivamente sobre la superficie en un procedimiento para el grabado de superficies y capas de silicio o superficies vítreas, compuestas por un derivado de silicio, y se calienta durante el tiempo de actuación a una temperatura superior a 70 °C, pero inferior a 200 °C.

10 Este medio de grabado es eficaz en el procedimiento según la invención a temperaturas superiores a 70 °C, preferentemente se puede utilizar a temperaturas superiores a 150 °C, pero inferiores a 200 °C, donde las partículas contenidas de bajo punto de fusión del polvo polimérico que contiene, seleccionado del grupo de polietileno, polipropileno o el correspondiente polvo mixto con un punto de fusión bajo, se funden por debajo de 150 °C y en estado fundido no se mezclan con el resto de componentes de la pasta de grabado, sino que forman un sistema de dos fases y forman una capa polimérica delgada sobre el medio de grabado.

15 Los medios de grabado según la invención contienen como componente de grabado una base orgánica o inorgánica, preferentemente al menos un componente seleccionado del grupo de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etanolamina, etilendiamina, hidróxido de tetraalquilamonio o una mezcla de estas bases. También pueden utilizarse mezclas como por ejemplo etilendiamina/catecol, etanolamina/ácido gálico. Sin embargo, para este propósito se utilizan preferentemente bases del grupo mencionado en primer lugar. En especial, se utiliza preferentemente hidróxido sódico y/o hidróxido potásico como componentes de grabado en las composiciones. Por consiguiente, los medios según la invención contienen como componente de grabado preferentemente NaOH y/o KOH en una concentración de 2 hasta 50% en peso, preferentemente de 5 hasta 48% en peso, respecto a la cantidad total.

25 Un componente fundamental de las pastas según la invención, mediante el cual se influye de una forma ventajosa en el resultado de grabado, son los polvos de partículas finas. Estos pueden ser tanto polvos inorgánicos como orgánicos. Aunque preferentemente se trata de polvos poliméricos orgánicos con temperatura de fusión baja. Han demostrado ser especialmente adecuados los polvos de poliolefina, o sea en particular, polvos de polietileno, polipropileno o de los correspondientes polímeros mixtos. En particular, los polvos poliméricos con un punto de fusión inferior a 150 °C dan resultados especialmente buenos en el uso de las pastas. Para la elaboración de las pastas pueden añadirse los correspondientes polvos poliméricos en una cantidad, respecto a la cantidad total de la composición, de 1 hasta 50% en peso, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 10 hasta 50% en peso. A través de experimentos se descubrió que es posible tanto la impresión de las pastas en forma de líneas muy delgadas como de estructuras muy finas con resultados buenos, si las partículas del polvo polimérico utilizado presentan un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 10 nm hasta 30 μm. Se consiguen resultados de impresión especialmente buenos cuando se utilizan polvos con diámetros de partícula relativos de 1 hasta 10 μm y cuando la viscosidad de la pasta se encuentra en un intervalo adecuado. Se pueden imprimir muy bien las pastas que presentan una viscosidad en el intervalo de 20 hasta 40 Pas. Preferentemente se trabaja con aquellas pastas de grabado que presentan una viscosidad en el intervalo de 25 hasta 35 Pas.

Además, una parte del polvo polimérico orgánico puede sustituirse por polvo inorgánico de partículas finas. Como polvo inorgánico puede añadirse preferentemente grafito muy fino o polvo de hollín muy fino.

40 Los medios de grabado según la invención pueden contener como disolvente aquellos seleccionados del grupo de agua, isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol o sus mezclas, o un disolvente seleccionado del grupo de acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona, éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico, éster de ácido carboxílico como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo, carbonato de propileno puro o en mezcla, o mezclas que contienen tanto disolventes del primer grupo como del segundo. Por lo general, en los medios de grabado según la invención el disolvente se encuentra en una cantidad de 10 hasta 90% en peso, preferentemente en una cantidad de 15 hasta 85% en peso, respecto a la cantidad total del medio.

45 Además, los medios de grabado según la invención pueden contener un espesante seleccionado del grupo de guar hidroxialquilo, goma de xantano, celulosa y/o etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, homopolímeros o copolímeros basados en unidades vinilo funcionalizadas del ácido acrílico, acrilatos y alquilmecrilatos (C₁₀-C₃₀) solos o mezclados en una cantidad de 0,5 hasta 25% en peso, preferentemente de 1 hasta 10% en peso, referido a la cantidad total de medio de grabado.

Además de estos componentes pueden contener aditivos, seleccionados del grupo de antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores y agentes de adhesión en una cantidad del 0 al 2% en peso, referido a la cantidad total.

En el mercado se pueden encontrar aditivos con propiedades ventajosas para el propósito deseado, por ejemplo, antiespumantes, como p. ej. TEGO® Foamex N,#

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

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

5 desaireadores, como TEGO® Airex 985 o

agentes de adhesión, como Bayowet® FT 929.

Se mencionan otros aditivos en la siguiente descripción detallada de la invención. Para el especialista es evidente que estos aditivos también pueden sustituirse por otros productos comerciales con el mismo efecto. En este contexto es fundamental que mediante la adición de tales aditivos se mejoren las propiedades del producto.

10 Los aditivos utilizados en especial en los experimentos realizados pueden deducirse también a partir de los siguientes ejemplos indicados. Estos pueden influir de forma positiva en la capacidad de impresión de la pasta de grabado.

En particular es objeto de la presente invención un procedimiento para el grabado selectivo de superficies y capas de silicio, en el cual el medio de grabado se aplica en toda la superficie o es dirigido de forma selectiva según un patrón de estructura de grabado sólo en los puntos de la superficie en los que se desea un grabado. Tras el tiempo de actuación seleccionado de 30 s hasta 5 min a una temperatura superior al punto de fusión de las partículas de polvo contenidas en la pasta de grabado, el medio de grabado se vuelve a retirar.

Según la invención, el medio de grabado actúa a una temperatura en el intervalo de más de 80 °C hasta aproximadamente 150 °C, preferentemente superior, pero a temperaturas inferiores a 200 °C. La temperatura de actuación se ajusta preferentemente a una temperatura superior a la temperatura de fusión de las partículas poliméricas añadidas, preferentemente más de 150 °C, pero a ser posible no superior a 200 °C. La activación y el ajuste de la temperatura se realiza preferentemente mediante aporte de energía, preferentemente por irradiación IR.

En el procedimiento según la invención el medio de grabado se aplica mediante un procedimiento de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, por chorro de tinta o manual o en una técnica de dispensado sobre la superficie a grabar. Tras el tiempo de actuación y una vez realizado el grabado, el medio de grabado se elimina por lavado con agua u otro disolvente o con una mezcla de disolventes.

Los medios de grabado según la invención se pueden emplear en procesos de fabricación de energía fotovoltaica, tecnología de semiconductores, electrónica de alto rendimiento o fabricación de pantallas, en particular en el procedimiento para la fabricación de fotodiodos, circuitos integrados, componentes electrónicos o para el grabado de superficies y capas de silicio para la separación de la unión pn en células solares. Además, se pueden emplear para el grabado de superficies y capas de silicio para la fabricación de un emisor selectivo para células solares, para el grabado de superficies y capas de silicio de células solares para la mejora del comportamiento de antirreflexión, para el grabado de superficies y capas de silicio en un procedimiento para la fabricación de componentes semiconductores y sus circuitos integrados, o para el grabado de superficies y capas de silicio en un procedimiento para la fabricación de componentes electrónicos de alto rendimiento.

Objeto de la invención

Es objeto de la invención grabar o estructurar en toda la superficie o selectivamente superficies y capas de semiconductor, en particular superficies y capas de silicio, con pastas de grabado. Una técnica apropiada para la aplicación de la pasta de grabado sobre la superficie a grabar con elevado grado de automatización y rendimiento es la técnica de impresión y dispensado. En particular, los procedimientos de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, chorro de tinta y el procedimiento de dispensado son conocidos por el especialista. También es posible una aplicación manual, p. ej. con un pincel o un rodillo de aplicación.

Dependiendo de la configuración de la pantalla, plantilla, cliché, sello o el control del aparato de cartuchos o de dosificado es posible aplicar las pastas de grabado 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

- polvos orgánicos de bajo punto de fusión y de partícula fina y dado el caso, polvos inorgánicos de partícula fina

• dado el caso, aditivos como p. ej. antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión

Para grabar los elementos semiconductores del 4º grupo principal del sistema periódico, como el silicio, según la invención se emplean bases fuertes [7]. Por eso, la eficacia de grabado de las pastas de grabado descritas según la invención se basa en el uso de soluciones alcalinas que graban el silicio.

En las pastas de grabado descritas según la invención, como componentes de grabado alcalinos se pueden emplear soluciones acuosas de bases inorgánicas como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco o mezclas de grabado alcalinas de base orgánica como etilendiamina/catecol, etanolamina/ácido gálico, hidróxido de tetraalquilamonio o combinaciones de ambos. En especial se prefieren aquellas composiciones que contienen únicamente hidróxido sódico y/o hidróxido potásico. Muy en especial se prefieren composiciones que contienen hidróxido sódico como componente de grabado. También se obtienen resultados de grabado especialmente buenos si se emplean hidróxido sódico e hidróxido potásico juntos en una relación de mezcla adecuada. Esta relación de mezcla se encuentra preferentemente aproximadamente en una relación de KOH respecto a NaOH de 2: 1. Esta relación también puede desplazarse un poco arriba o abajo.

La proporción de los componentes de grabado empleados se encuentra en un intervalo de concentraciones del 2 - 50% en peso, preferentemente 5 - 48% en peso, referido a la masa total de la pasta de grabado. En especial se prefieren aquellos medios de grabado en los cuales los componentes de grabado estén contenidos en una cantidad de 10 - 45% en peso. Son particularmente adecuados medios de grabado en los cuales el/los componente(s) de grabado esté(n) contenido(s) en una cantidad de 30 - 40% en peso, respecto a la masa total de la pasta de grabado, ya que para dichos medios de grabado se han encontrado proporciones de grabado que permiten una abertura completa de la unión pn y pueden tratarse elementos semiconductores con un rendimiento elevado. Al mismo tiempo, estas pastas de grabado muestran una selectividad elevada frente a las capas superficiales a grabar.

Los componentes de grabado ya son eficaces en las pastas de grabado a 70 - 150 °C. Sin embargo, a través de experimentos se ha descubierto que se obtienen resultados de grabado mejorados cuando durante el proceso de grabado se calienta rápidamente a temperaturas justo por encima del punto de fusión de la partícula polimérica contenida, de forma que se trabaja preferentemente a temperaturas superiores a 150 °C. Por eso, el grabado con los medios de grabado según la invención se realiza preferentemente a temperaturas inferiores a 200 °C.

Como ya se ha dicho anteriormente, pueden añadirse a las pastas de grabado tanto polvos inorgánicos como orgánicos, preferentemente polvos poliméricos orgánicos. En este caso, puede tratarse de polvos de partícula fina de polímeros seleccionados del grupo de poliestireno, poliacrilo, poliamida, poliimida, polimetacrilato, resina de melamina, de uretano, de benzoguanina, de fenol, resina de silicona, polímeros fluorados (PTFE, PVDF, entre otros), o poliolefinas, como polietileno o polipropileno, y cera micronizada, los cuales no se mezclan en estado fundido con el resto de componentes de la pasta de grabado, sino que forman un sistema de dos fases. Como aditivos de polvo inorgánicos pueden utilizarse en particular aquellos que son inertes en presencia de las bases fuertes que se utilizan como componentes de grabado. Por eso, para este propósito se pueden utilizar preferentemente polvo de grafito u hollín muy finos.

Han demostrado ser especialmente adecuados para esta aplicación polvos de poliolefina, y en particular, polvos de polietileno, polipropileno o de los correspondientes polímeros mixtos. Para este propósito pueden ser adecuados distintos polvos de polietileno de partícula muy fina. Pueden emplearse en las pastas tanto polvos PE-LD como polvos PE-HD. En este contexto es fundamental la temperatura de fusión de los polímeros y el hecho de que con una fusión rápida formen un sistema de dos fases a partir de la composición de la pasta.

En particular, los polvos poliméricos con un punto de fusión inferior a 150 °C dan resultados especialmente buenos en el uso de las pastas. Para la elaboración de las pastas pueden añadirse polvos poliméricos correspondientes en una cantidad, respecto a la cantidad total de la composición, de 1 hasta 50% en peso, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 10 hasta 50% en peso.

A través de experimentos se descubrió que es posible tanto la impresión de las pastas en forma de líneas muy delgadas como de estructuras muy finas con resultados buenos, si las partículas del polvo polimérico utilizado presentan un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 10 nm hasta 30 µm. Se consiguen resultados de impresión especialmente buenos cuando se utilizan polvos con diámetros de partícula relativos de 1 hasta 10 µm y cuando la viscosidad de la pasta se encuentra en un intervalo adecuado.

Se descubrió además que en composiciones que contienen tanto partículas poliméricas orgánicas como partículas inorgánicas no se debía superar una cantidad de partículas totales de 50% en peso respecto a la composición total.

Al mismo tiempo, el contenido de partículas fundibles debe ser tan elevado que cuando se caliente por encima de la temperatura de fusión de la partícula polimérica de la pasta impresa se forme una capa de polímero en la superficie que aisle la pasta hacia al exterior. En un caso ventajoso, esto se consigue cuando la composición de la pasta contiene al menos un 1% en peso de partículas poliméricas orgánicas respecto a la composición total. Existen condiciones ventajosas cuando el contenido de partículas poliméricas orgánicas es mayor. Por eso, se trabaja con composiciones de pastas donde el contenido de partículas poliméricas orgánicas asciende al menos a un 2% en peso, respecto a la composición total, incluso si la pasta contiene partículas inorgánicas.

Para preparar las pastas de grabado según la invención son adecuados los siguientes disolventes inorgánicos u orgánicos, los cuales pueden utilizarse puros o en mezcla:

10 • agua

• alcoholes sencillos o polivalentes (p. ej. isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicoles, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol) o sus mezclas

• cetonas (p. ej. acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona)

15 • éteres (p. ej. éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico)

• carboxilatos (p. ej. acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo)

• carbonatos (p. ej. carbonato de propileno)

Así, pueden utilizarse agua y los alcoholes mencionados puros o en mezcla. Pero también pueden utilizarse como disolvente cetonas, éteres, carboxilatos y carbonatos puros o en mezcla. Bajo determinadas condiciones también puede ser útil emplear otras mezclas de disolventes seleccionados de los distintos grupos.

Se prefiere emplear agua y disolventes del grupo de los éteres y cetonas.

El agua es particularmente adecuada.

La proporción de disolvente en la composición total puede encontrarse en el intervalo de 10 – 90% en peso, preferentemente 15 – 85% en peso, referido a la masa total de pasta de grabado. Se han mostrado particularmente apropiadas las composiciones que contienen disolvente en una cantidad de 55 – 75% en peso referido a la masa total de pasta de grabado.

La viscosidad de las pastas de grabado descritas según la invención se ajusta mediante agentes espesantes reticulantes que se hinchan en la fase líquida y se puede modificar según el ámbito de aplicación deseado. Se consiguen resultados de grabado especialmente buenos cuando la viscosidad de la pasta de grabado preparada se encuentra en el intervalo de 20 hasta 40 Pas. Preferentemente se trabaja con aquellas pastas de grabado que presentan una viscosidad en el intervalo de 25 hasta 35 Pas.

La determinación de la viscosidad puede realizarse con un viscosímetro de rotación Brookfield. Para este propósito se miden las curvas de viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) con un huso (n.º 7) a 5 revoluciones por minuto y la viscosidad en condiciones por lo demás iguales a distintas revoluciones hasta 50 revoluciones por minuto. Más exactamente, la viscosidad puede determinarse con un reómetro de placa y cono, p. ej. un aparato de la empresa Haake (Haake RotoVisco 1) o Thermo Electron Corporation.

Para la medición la muestra se encuentra en una ranura de cizallado entre un cono muy plano y una placa coaxial. Mediante la elección del ángulo del cono se consigue una distribución de velocidad de cizallado homogénea en la ranura de medida. En control se realiza mediante el número de revoluciones (CSR) o el par de giro (CSS). La medida se realiza conforme al número de revoluciones o el par de giro. A través del transductor de fuerza en el eje de transmisión o en la cara inferior del cono se puede realizar una derivación de la tensión normal. En el presente caso, como sistema de medida se utilizó un sistema CP 2/35 donde el cono tiene un diámetro de 35 mm y un ángulo de 2°. Para la medición se utiliza cada vez una muestra con 2,5 g. La medición de las curvas de viscosidad se realiza automáticamente controlada por microprocesador a una temperatura de 23 °C con una velocidad de cizallado en el intervalo de 10 – 75 s⁻¹. Se obtiene el valor medio de medida a partir de 20 mediciones. Como valor estándar se determina un valor a una velocidad de cizallado de 25 s⁻¹. Los procedimientos de medición correspondientes se describen con más detalle en las normas DIN 53018 e ISO 3210.

Si se desea, se puede ajustar la viscosidad mediante la adición de disolvente, en el caso más sencillo mediante la adición de agua, y/u otros componentes líquidos y/u otros coadyuvantes de viscosidad.

Las pastas según la invención deben presentar una viscosidad en un intervalo de 20 hasta 40 Pas para proporcionar, por ejemplo, en el serigrafiado, un flujo homogéneo a través de la pantalla durante la impresión.

5 Puesto que las pastas según la invención poseen propiedades tixotrópicas, la viscosidad se reduce con la acción de fuerzas de cizalla, de forma que para una composición especial la viscosidad varía en un intervalo determinado.

En particular, la adición de polvo inorgánico de grafito u hollín con diámetros de partícula relativos inferiores a 80 nm, en particular inferiores a 50 nm, preferentemente de 45 nm hasta 30 nm, y una superficie BET específica en el intervalo de 40 hasta 100 m²/g, preferentemente de 50 hasta 70 m²/g, produce unos resultados mejorados. Se prefiere muy especialmente el uso de polvos de hollín con diámetros de partícula de aproximadamente 40 nm y de una superficie BET específica de aproximadamente 62 m²/g. Así, el uso de dichos polvos con un diámetro de partícula relativo de aproximadamente 40 nm y una superficie BET específica de aproximadamente 62 m²/g produce composiciones con propiedades de respeto al medio ambiente mejoradas, y es que se descubrió que la adición de polvo total se puede reducir considerablemente para la elaboración de una pasta con una viscosidad inferior a 40 Pas, en particular de aproximadamente 30 Pas.

Para la preparación de las pastas según la invención pueden utilizarse los polvos de grafito u hollín comerciales, los cuales presentan las propiedades arriba descritas y cumplen los requisitos de tamaño y superficie. Por ejemplo, se puede mencionar aquí el producto comercial Super PTM (Carbon Black conductor, de la empresa TIMCAL Graphite & Carbon, Suiza).

20 Mediante el uso de partículas de hollín se puede prolongar considerablemente el periodo de vida útil de los filtros de aguas residuales necesarios para la eliminación de partículas en suspensión de las aguas residuales, es decir, para la eliminación de las partículas en suspensión de las aguas residuales que se producen en los procedimientos de lavado para limpiar las superficies grabadas.

Sorprendentemente, durante las mediciones se descubrió que las partículas de hollín eliminadas por lavado (carbón activo) poseen un efecto absorbente frente a los aditivos espesantes orgánicos y los componentes disolventes orgánicos de la pasta. Esto tiene como consecuencia que el valor BSB5 (mg/l) en el agua de lavado se puede reducir mediante simple filtración de partículas. El valor BSB5 es la demanda biológica de oxígeno (mg/l) del agua residual en 5 días, medido según DIN 38409 H51. Para determinar el tamaño de partícula, tanto de las partículas poliméricas inorgánicas como orgánicas, en general se pueden utilizar métodos habituales. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede determinarse mediante espectroscopía de correlación de partículas (PCS), realizándose el análisis con un Malvern Zetasizer según las instrucciones de uso. Con esto se determina el diámetro de la partícula en forma de valor d₅₀ o d₉₀. Los diámetros de partícula indicados se indican preferentemente en forma de valores d₅₀.

En general, los diámetros de partícula pueden determinarse mediante difracción láser. Para este propósito un haz láser irradia una nube de partículas, la cual está distribuida en un gas transparente, p. ej. aire. Las partículas refractan la luz, refractando las partículas pequeñas la luz en un ángulo mayor que las partículas grandes. Por consiguiente, el ángulo de dispersión está relacionado directamente con el tamaño de partícula. Al aumentar el tamaño de partícula, aumenta de forma logarítmica el ángulo de dispersión observado. La luz refractada se mide mediante varios fotodetectores que se instalan en distintos ángulos. La evaluación de las mediciones se realiza preferentemente utilizando la teoría de la difracción de la luz de Mie, que se basa en la ecuación de Maxwell del campo electromagnético. Esta teoría se basa en dos hipótesis. Por un lado se supone que las partículas a medir son esféricas, lo cual sólo es realmente cierto para pocas partículas. A partir de la difracción láser medida se calcula el volumen de las partículas. Por otro lado, se basa en suspensiones de partículas diluidas. El procedimiento para la determinación de tamaños de partícula en intervalos nanométricos mediante dispersión de luz dinámica empleado normalmente se describe con más detalle en el folleto "Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes", nota técnica DLS, MRK656-01 de Malvern Instruments Ltd. La determinación del tamaño de partícula en el intervalo de nanopartículas también puede realizarse con ayuda de fotografías de microscopía electrónica de barrido (fotografías REM). Para este propósito pueden prepararse emulsiones que contengan partículas que puedan aplicarse en una capa muy fina sobre una superficie adecuada en un procedimiento de revestimiento por rotación. Tras la evaporación del disolvente se realizan las fotografías REM y se miden los diámetros de partícula registrados. Mediante análisis estadístico se determina el diámetro de partícula relativo de la muestra medida. Se recogen y describen métodos estandarizados para la determinación de tamaños de partícula y aparatos adecuados para ello en el documento ISO 13321, Methods for Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon correlation Spectroscopy, International Organisation for Standardisation [(ISO) 1996 (primera edición 1996-07-01)], incluidos métodos para la determinación de tamaños en intervalos de medida de nm.

5 Los agentes espesantes posibles que se añaden para el ajuste de la viscosidad son homopolímeros y copolímeros reticulados y no reticulados basados en unidades de monómero como unidades de vinilo funcionalizadas, p. ej. ácido acrílico, acrilatos, alquilmetacrilatos (C₁₀-C₃₀) y guar hidroxialquilo. Los espesantes se pueden emplear solos y/o en combinación con otros espesantes. Como agentes espesantes se utilizan preferentemente polímeros de ácido acrílico reticulados. Se han mostrado apropiados para esta finalidad la sal sódica de carboximetilcelulosa (Finnfix®) y en particular homopolímeros de ácido acrílico reticulados (Carbomere®).

10 La proporción de agente espesante necesario para el ajuste preciso del intervalo de viscosidad y para la formación de una pasta que se puede imprimir y dispensar se encuentra en el intervalo de 0,5 – 25% en peso, preferentemente 1 – 10% en peso, referido a la masa total de pasta de grabado. Se han mostrado especialmente apropiadas composiciones en las que el agente espesante se encuentra en una cantidad de 1,5 – 6% en peso.

15 Los aditivos con propiedades ventajosas para la finalidad deseada son antiespumantes, p. ej. TEGO® Foamex N (dimetilpolisiloxano), agentes tixotrópicos, p. ej. BYK® 410 (urea modificada), Borchigel® Thixo2, agentes de control del flujo, p. ej. TEGO® Glide ZG 400 (copolímero de poliétersiloxano), desaireadores, p. ej. TEGO® Airex 986 (polímero con trazas de silicona) y agentes de adhesión, p. ej. Bayowet® FT 929 (tensoactivo fluorado). Estos pueden influir positivamente en la capacidad de impresión y dispensado de la pasta de grabado. La proporción de aditivos se encuentra en el intervalo de 0 – 2% en peso referido a la masa total de la pasta de grabado.

20 Mediante experimentos se encontró además que es de importancia considerable tanto la selección de los componentes empleados para la preparación de los medios de grabado como la relación de cantidades de los componentes entre sí en el medio de grabado. Según la forma en que los medios de grabado se aplican sobre la superficie a grabar se debe ajustar de forma distinta la relación porcentual de los componentes entre sí, ya que, entre otras cosas, la viscosidad y la fluidez o la tixotropía ajustada se ven influidas considerablemente por las cantidades contenidas de disolvente y agente espesante. Las cantidades contenidas de disolvente y agente espesante influyen también en el comportamiento de grabado. Por eso, según el tipo de aplicación, en el procedimiento según la invención el especialista puede seleccionar una composición del medio de grabado
25 ajustada correspondientemente.

Para la preparación de las pastas de grabado se mezclan los distintos componentes unos tras otros bajo agitación suficiente, es decir, de forma que durante la adición de los componentes de grabado la temperatura sólo pueda aumentar de forma moderada pero que durante el mezclado se forme una pasta con una viscosidad adecuada.

30 Las pastas según la invención pueden imprimirse de forma conocida sobre superficies de obleas o superficies de semiconductores y ellas mismas se pueden imprimir en la impresión de líneas finas <50 µm. Esto es posible, por ejemplo, mediante el uso de una pantalla adecuada.

Ámbitos de aplicación

Las pastas de grabado según la invención pueden utilizarse en la:

- industria de células solares
- 35 • industria de semiconductores
- electrónica de alto rendimiento

40 Las pastas de grabado según la invención se pueden emplear en cualquier lugar en que se desee un grabado en toda la superficie y/o estructurado de superficies o capas de silicio. Así, se pueden grabar en toda la superficie o selectivamente estructuras individuales en una superficie o capa de silicio hasta la correspondiente profundidad deseada.

Los ámbitos de aplicación son, p. ej.:

- el conjunto de etapas de grabado (equivalente a las etapas de estructuración), incluida la limpieza/cardado de superficies en superficies y capas de silicio, que conducen a la fabricación de componentes optoelectrónicos como células solares, fotodiodos y similares, refiriéndose éstas en particular a la separación de la unión pn en células
45 solares de silicio y la eliminación parcial de capas dopadas (emisores selectivos)
- el conjunto de etapas de grabado en superficies y capas de silicio que conducen a la fabricación de componentes de semiconductores y circuitos integrados

- el conjunto de etapas de grabado en superficies y capas de silicio que conducen a la fabricación de componentes de electrónica de alto rendimiento (transistores IGBT, tiristores de potencia, tiristores GTO, etc.).

5 Como ya se ha mencionado previamente, se encontró de una forma sorprendente que mediante el uso de las pastas de grabado alcalinas según la invención, a las cuales se añaden polvos orgánicos finos de bajo punto de fusión, pueden obtenerse líneas o estructuras más precisas con una nitidez de contorno considerablemente mejorada. Al mismo tiempo se descubrió que mediante el uso de NaOH y KOH en combinación como componentes de grabado pueden mejorar considerablemente las tasas de grabado medias de superficies oxídicas, permitiendo el grabado de compuestos de silicio, como por ejemplo, vidrio de fosfosilicato a escala técnica. A causa de las propiedades mejoradas y tasas de grabado mayores, las pastas según la invención también pueden utilizarse ahora en procesos de fabricación industriales de elementos semiconductores con elevados rendimientos.

15 Como ya se ha mencionado anteriormente, los experimentos de pastas de grabado durante y tras el proceso de grabado bajo acción del calor mostraron de forma sorprendente que, en la fusión, los aditivos en forma de partícula de bajo punto de fusión incluidos no se mezclan con el resto de componentes de la composición de pasta de grabado sino que forman una fase orgánica que flota y que se deposita como una capa delgada sobre la superficie de la pasta de grabado impresa. La capa polimérica o membrana polimérica así formada parece tener un efecto evidente en el comportamiento de la pasta de grabado y la tasa de grabado, puesto que las composiciones según la invención son eficaces durante un tiempo más prolongado con unas tasas de grabado mayores que las composiciones comparables ya conocidas que contienen aditivos en forma de partícula que, sin embargo, no modifican su estado de agregación a temperaturas superiores a 150 o inferiores a 200 °C. Asimismo, la capa polimérica evita que las delgadas líneas de pasta de grabado se corran durante el grabado y produzcan así estructuras más anchas.

25 El objetivo según la invención también se soluciona añadiendo a las pastas alcalinas partículas poliméricas finas de bajo punto de fusión. A temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de fusión los polímeros fundidos forman sobre la superficie de las líneas o estructuras impresas una capa polimérica mediante la cual se impide tanto la evaporación del disolvente de la pasta de grabado como la entrada de humedad. De esta forma se mantiene la eficacia de grabado de la pasta de grabado ahora encapsulada. Sorprendentemente, con estas composiciones de pastas de grabado según la invención ahora es posible crear de una forma muy precisa estructuras de grabado delgadas y profundas así como complejas y sinuosas en superficies de silicio de células solares.

30 En la Figura 7 se muestra una representación esquemática del comportamiento de las partículas poliméricas de bajo punto de fusión al calentar y durante el proceso de grabado. Mientras se forma una membrana polimérica, el componente de grabado puede actuar selectivamente bajo la superficie dispuesta debajo.

35 Como ya se ha manifestado previamente, el calentamiento de las obleas o elementos semiconductores impresos con las pastas de grabado según la invención a temperaturas por encima del punto de fusión de las partículas poliméricas que contienen no produce un empeoramiento del resultado de grabado sino una mejora considerable de las propiedades de las estructuras grabadas.

40 Para llevar a cabo el procedimiento de grabado se calienta, por ejemplo, una oblea impresa con pasta de grabado durante 2 minutos en una placa calefactora a aproximadamente 200 °C. Esta temperatura se selecciona preferentemente en este caso cuando las pastas utilizadas contienen partículas poliméricas con una temperatura de fusión de aproximadamente 150 °C. El calentamiento a esta temperatura tiene como consecuencia, como ya se ha descrito anteriormente, que las partículas poliméricas se funden y forman una segunda fase en la pasta sobre la superficie de la pasta, denominada membrana polimérica. A través esta membrana polimérica se impide una evaporación de humedad durante el proceso de grabado. Por consiguiente se mantiene más tiempo la movilidad de los componentes de grabado que contiene, de modo que se puede conseguir un mejor comportamiento de grabado.

45 En general, la temperatura a la que se calienta durante el tiempo de actuación también se ajusta de forma que las partículas poliméricas se fundan en el menor tiempo y formen lo más rápido posible una capa orgánica sobre la superficie de la pasta de grabado.

50 A continuación de la propia etapa de grabado, el sustrato grabado se vuelve a llevar a temperatura ambiente, con lo que la membrana polimérica que se encuentra encima de la pasta de grabado se solidifica y se evita una absorción de humedad a través los componentes de grabado higroscópicos. Con esto la pasta de grabado impresa en esta fase también conserva su forma y no se produce ningún ensanchamiento lateral ni ningún redondeo de la estructura grabada.

Mientras que en el uso de pastas de grabado alcalinas conocidas en el caso de procesos de estructuración cerca de bordes la entrada por difusión de humedad ambiental puede llevar a que el medio de grabado migre o vaya al lado opuesto de la oblea, este efecto puede impedirse completamente con el uso de las composiciones según la invención.

- 5 Mediante la composición especial de las pastas de grabado según la invención, que pueden incluir NaOH y/o KOH como componentes de grabado, se hace posible utilizarlas en procesos de estructuración directamente antes de la inmersión en un baño de HF porque estas preparaciones graban tanto capas de silicio como PSG (vidrio de fosfosilicato de la etapa de dopaje con n). De esta forma pueden ahorrarse de forma ventajosa una etapa de lavado y una etapa de secado.
- 10 Puesto que mediante el uso de las pastas de grabado según la invención en el proceso de fabricación de células solares se puede conseguir un perfil de grabado mejorado con mejor pendiente de bordes, también se ha hecho posible imprimir y grabar estructuras deseadas más estrechas. Esto significa que se gana sitio en la superficie de las células solares.

- 15 La presente descripción permite a los especialistas usar la invención en todo su alcance. En el caso de posibles faltas de claridad, es evidente que se deben consultar las publicaciones y patentes citadas. Por consiguiente, estos documentos se consideran una parte de la publicación de la presente descripción.

- 20 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, a causa de 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.

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

- 25 Las temperaturas que se dan en los ejemplos y en la descripción, así como en las reivindicaciones son siempre en °C.

Ejemplos

Ejemplo 1

31g KOH

- 30 14g NaOH

60g agua

5g éter etilenglicolmonobutílico

3,5g carbómero (espesante)

3g polvo de PE-LD (d50: <20um, punto de fusión: 107°C)

- 35 Los productos químicos se pesan en un vaso de precipitados y se mezclan con un agitador de palas (tiempo de agitación 2-4 horas) hasta que se haya formado una pasta homogénea que se pueda imprimir. A continuación la pasta se introduce en un bote de PE.

El llenado en el contenedor se realiza tras un corto tiempo de reposo.

- 40 La presente composición da como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma precisa, por ejemplo, superficies y capas de silicio en toda la superficie o en estructuras con aporte de energía hasta una profundidad deseada. Mediante el aporte de energía se ajusta una temperatura superior a 107 °C, preferentemente una temperatura de aproximadamente 115 °C.

La pasta de grabado p. ej. se serigrafía o se aplica con un dispensador (p. ej. diámetro de aguja de 260 µm) sobre la superficie de silicio y se graba 3 min a aproximadamente 115 °C sobre una placa calefactora. Para la elaboración de estructuras de grabado con aprox. 1 mm de ancho de línea sobre una oblea de silicio dopada con n (100), la profundidad de grabado fijada asciende a 0,3 - 1 µm (dependiendo de los parámetros de impresión y dispensado).
 5 Con el aumento de la concentración de KOH y de la anchura de las líneas se puede incrementar la profundidad de grabado. Con anchos de línea de 4 mm y concentraciones de KOH de 20 – 50% en peso, las profundidades de grabado ascienden a 2 – 3 µm.

La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar con un disolvente, p. ej. con agua, de la superficie o capa impresa o del soporte de la pasta (pantalla, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.).
 10

Ejemplo 2

20 g KOH

62 g agua

1,5 g polietilenglicol 200

15 3,5 g sal de Na de carboximetilcelulosa (espesante Finifix)

3,0 g polvo de PE-LD (d50: <25µm, punto de fusión: 134°C)

La solución inicial y el tratamiento se realizan como se describe en el Ejemplo 1.

La pasta de grabado se aplica con un dispensador (diámetro de aguja de 450 µm) sobre la superficie de silicio y se graba 3 min a una temperatura de grabado de 145°C. Para la elaboración de estructuras de grabado con aprox. 1 mm de ancho de línea sobre una oblea de silicio dopada con n (100) la profundidad de grabado calculada asciende a 0,2 - 1 µm (dependiendo de los parámetros de impresión y dispensado).
 20

Ejemplo 3

45g KOH

60g agua

25 8g etilenglicol

3,2g carbómero (espesante)

3,5g polvo de PP (d50: <35µm, punto de fusión: 165°C)

La elaboración de la pasta de grabado se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 1.

La pasta de grabado se serigrafía o se aplica con un dispensador (diámetro de aguja de 450 µm) sobre la superficie de silicio y se graba 3 min a una temperatura de grabado de 180°C. La profundidad de grabado calculada asciende a aproximadamente 200 nm sobre una oblea de silicio en la elaboración de estructuras de grabado con un ancho de línea de 1 mm.
 30

Las Figuras 1 y 2 muestran la comparación de las profundidades de grabado que se pueden obtener bajo las mismas condiciones en superficies de silicio (100) con las pastas de grabado según la invención y con pastas de grabado hasta ahora conocidas sin aditivos en forma de partícula.
 35

Ejemplo 4

Descripción del comportamiento de las pastas según la invención

Las pastas se aplican mediante dispensador como marco (muy cerca del borde) sobre la oblea de silicio. A continuación se colocan ambas obleas cada una sobre una placa calefactora a 200 °C durante 2 min. Con esto el silicio se graba para el aislamiento de bordes (separación de la unión pn).

5 En las siguientes fotos se compara una pasta de grabado de silicio sin aditivo polimérico con una pasta de grabado de silicio con aditivo polimérico de bajo punto de fusión (punto de fusión < 160 °C). Con esto se ve claramente que la pasta sin aditivo polimérico corre esencialmente con más intensidad (difusión superficial) sobre la superficie de silicio texturada (la pasta no tiene ninguna capa de protección frente a la humedad ambiental). Por el contrario, la pasta con parte polimérica, también 30 min tras la etapa de grabado sobre la placa calefactora (2 min, 200 °C), no muestra ninguna difusión superficial importante sobre la oblea de silicio texturada.

10 ¡En la producción a gran escala de células solares no se desea una gran difusión superficial!

A través de las Figuras 3 a 6 puede mostrarse claramente el comportamiento mejorado de las pastas de grabado según la invención en comparación con las pastas de grabado conocidas hasta ahora sin aditivos en forma de partícula, sobre todo en lo referente al grabado preciso.

Las figuras que se muestran a continuación muestran lo siguiente:

15 **Fig. 1** muestra un perfil de grabado que se consigue con el uso de una pasta de grabado sin partículas en superficies de silicio (100). La pasta de grabado se trata de la pasta de grabado: SolarEtch Si. Con un tiempo de grabado de 2 min a 200 °C se consigue una profundidad de grabado de aproximadamente 1,0 µm y un ancho de línea grabada de aproximadamente 500 µm.

20 **Fig. 2** muestra un perfil de grabado que se ha conseguido con el uso de una pasta de grabado que contiene partículas poliméricas de bajo punto de fusión en superficies de silicio (100). La pasta de grabado se trata de una pasta de grabado según la invención con partículas poliméricas de bajo punto de fusión. Con un tiempo de grabado de 2 min a 200 °C se consigue una profundidad de grabado de aproximadamente 3,0 µm y un ancho de línea grabada de aproximadamente 500 µm.

25 **Fig. 3** muestra una oblea de Si directamente después de la aplicación de una pasta de grabado sin aditivo polimérico en el grabado sobre la placa calefactora a 200°C / 2 min. Se puede ver una imagen simétrica.

Fig. 4 muestra una oblea de Si directamente después de la aplicación de una pasta de grabado que contiene partículas poliméricas de fusión baja en el grabado sobre la placa calefactora a 200°C / 2 min. Se puede ver una imagen uniforme.

30 **Fig. 5** muestra la misma oblea de Si de la anterior Fig. 3 30 min después del grabado utilizando una pasta de grabado sin polímero sobre una placa calefactora a 200°C / 2min. Los bordes de grabado están desdibujados.

Fig. 6 muestra la misma oblea de Si de la anterior Fig. 4 30 min después del grabado utilizando una pasta de grabado que contiene partículas poliméricas de bajo punto de fusión sobre una placa calefactora a 200°C / 2min. Los bordes de grabado son uniformes de forma que se mantiene un margen recto en el borde.

35 **Fig. 7** muestra una representación esquemática del proceso de grabado a 200 °C con pasta de grabado alcalina que contiene partículas poliméricas de bajo punto de fusión, donde se representa una sección transversal de la pasta de grabado sobre el sustrato de silicio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el grabado de superficies y capas de silicio, o de superficies vítreas que consisten en un derivado de silicio, **caracterizado por que** una pasta alcalina que puede imprimirse y dispensarse que contiene
- a) al menos un componente de grabado básico,
 - 5 b) al menos un disolvente
 - c) partículas orgánicas muy finas con un punto de fusión bajo y dado el caso, partículas inorgánicas,
 - d) dado el caso, agentes espesantes, y
 - e) dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, promotores de adhesión,
- 10 se aplica selectivamente sobre la superficie, **caracterizado por que** durante el tiempo de aplicación la pasta de grabado se calienta a una temperatura superior a 70 °C, pero inferior a 200 °C, donde el polvo polimérico que contiene el medio de grabado, seleccionado del grupo de polvo de polietileno, polipropileno o polvo mixto correspondiente, funde con un punto de fusión bajo por debajo de 150 °C y en estado fundido no se mezcla con el resto de componentes de la pasta de grabado, sino que forma un sistema de dos fases y una capa polimérica delgada sobre el medio de grabado.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene como componente de grabado básico una base orgánica o inorgánica en una concentración de 2 hasta 50% en peso, preferentemente de 5 hasta 48% en peso, respecto a la cantidad total.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene como componente básico al menos un componente de grabado seleccionado del grupo de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etanolamina, etilendiamina e hidróxido de tetraalquilamonio o una de las mezclas etilendiamina/catecol y etanolamina/ácido gálico.
- 20
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene al menos un componente de grabado seleccionado del grupo hidróxido sódico e hidróxido potásico.
- 25
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene al menos un disolvente seleccionado del grupo de agua, isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicoles, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol o sus mezclas o seleccionado del grupo de acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona, éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico, éster de ácido carboxílico como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo, carbonato de propileno como tal o en mezcla en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferentemente en una cantidad de 15 hasta 85% en peso, respecto a la cantidad total del medio.
- 30
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene un agente espesante seleccionado del grupo de guar hidroxialquilo, goma de xantano, celulosa y/o etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, homopolímeros o copolímeros basados en unidades vinilo funcionalizadas del ácido acrílico, acrilatos y alquilmacrilatos (C₁₀-C₃₀) solos o mezclados en una cantidad de 0,5 hasta 25% en peso, preferentemente de 1 hasta 10% en peso, referido a la cantidad total de medio de grabado.
- 35
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la pasta de grabado utilizada contiene aditivos seleccionados del grupo de antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores y agentes de adhesión en una cantidad del 0 al 2% en peso, referido a la cantidad total de la composición.
- 40
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que**
- 45

a) un medio de grabado se aplica en toda la superficie o se dirige de forma selectiva según un patrón de estructura de grabado sólo en puntos de la superficie en los que se desea un grabado en forma de líneas muy finas en impresión de líneas finas o estructuras.

5 b) el medio de grabado actúa sobre la superficie durante un tiempo de actuación de 30 s hasta 5 min a una temperatura que se encuentra un poco por encima del punto de fusión de las partículas de polvo que contiene la pasta de grabado

y

c) tras realizar el grabado el medio de grabado se vuelve a eliminar con un disolvente o una mezcla de disolventes o mediante acción del calor.

10 **9.** Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el medio de grabado se activa mediante aporte de energía y actúa a una temperatura superior a 80 °C, preferentemente inferior a 200 °C.

10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** el medio de grabado se activa mediante acción del calor (lámpara IR, placa calefactora).

15 **11.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el medio de grabado se aplica sobre la superficie a grabar mediante un procedimiento de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, por chorro de tinta o manual o en una técnica de dispensado.

12. Aplicación del procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en fotovoltaica, tecnología de semiconductores, electrónica de alto rendimiento, fabricación de pantallas, así como para la fabricación de fotodiodos, circuitos integrados y componentes electrónicos con el uso de un medio de grabado.

20 **13.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se utiliza un medio de grabado para el grabado de superficies y capas de silicio para la separación de la unión pn en células solares.

14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se utiliza un medio de grabado para el grabado de superficies o capas de silicio para la fabricación de un emisor selectivo para células solares.

25 **15.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se utiliza un medio de grabado para el grabado de superficies y capas de silicio de células solares para la mejora del comportamiento de antirreflexión.

16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se utiliza un medio de grabado para el grabado de superficies y capas de silicio para la fabricación de componentes semiconductores y sus circuitos integrados.

30 **17.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se utiliza un medio de grabado para el grabado de superficies y capas de silicio para la fabricación de componentes de electrónica de alto rendimiento.

Fig. 1

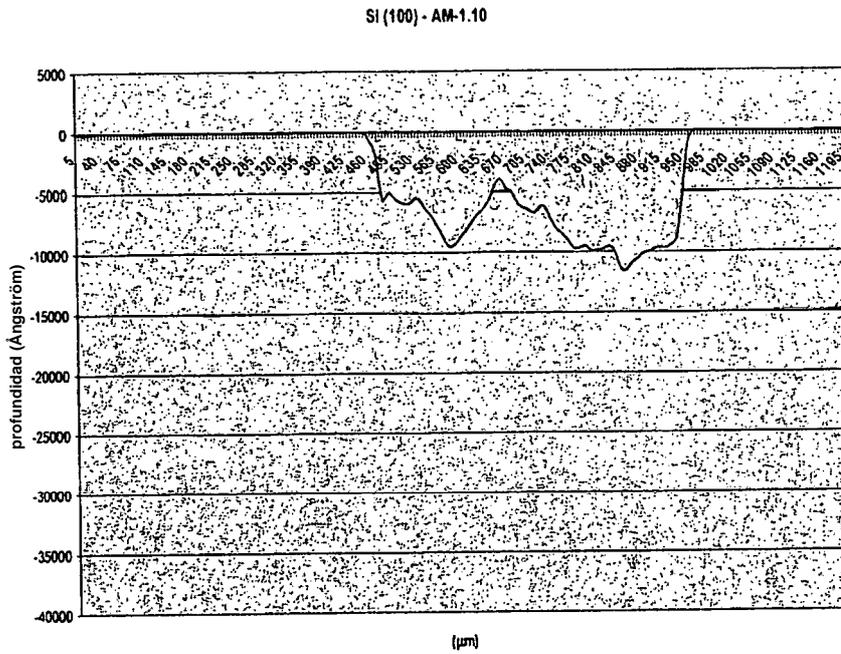


Fig. 2

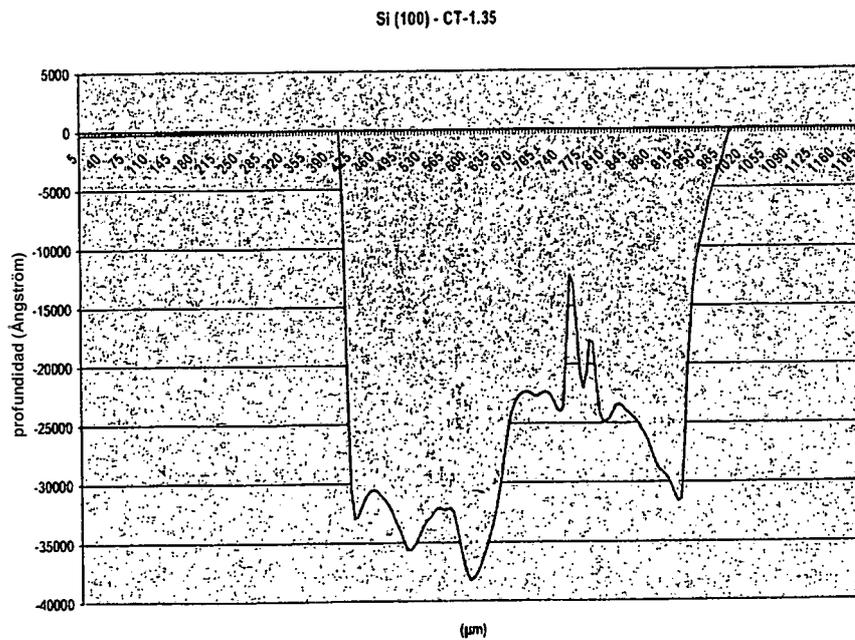


Fig. 3

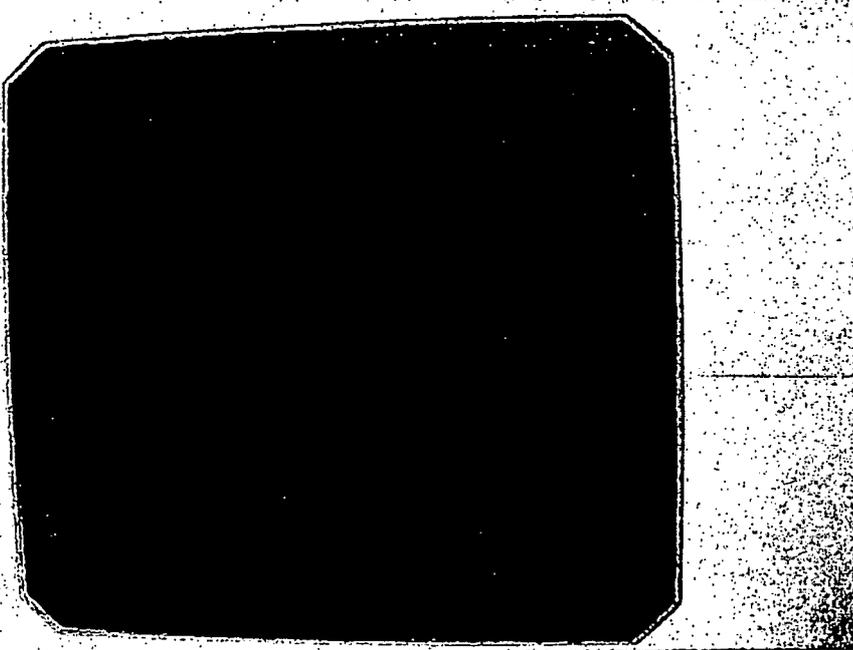


Fig. 4

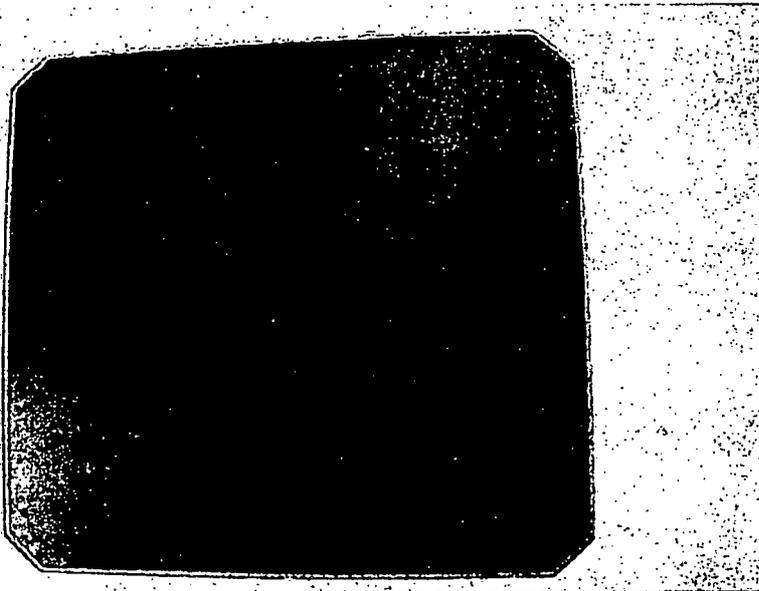


Fig. 5

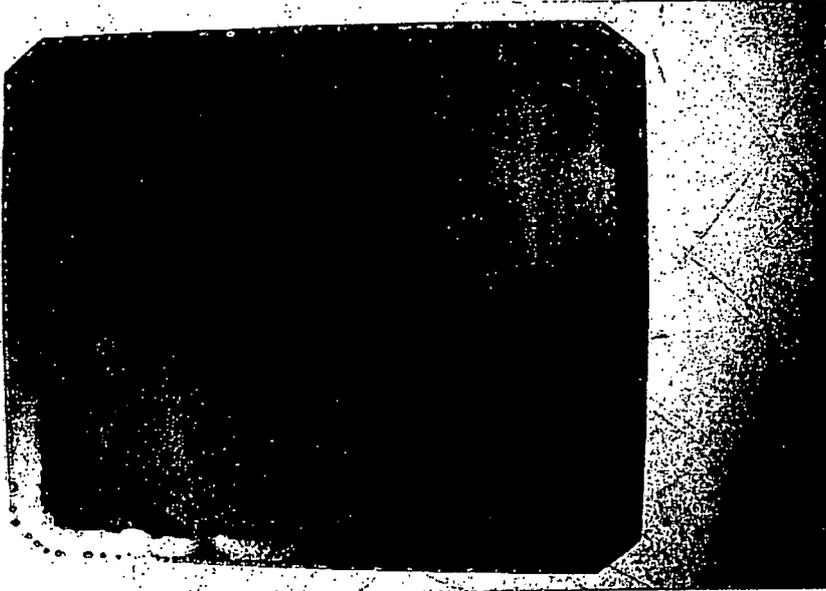


Fig. 6

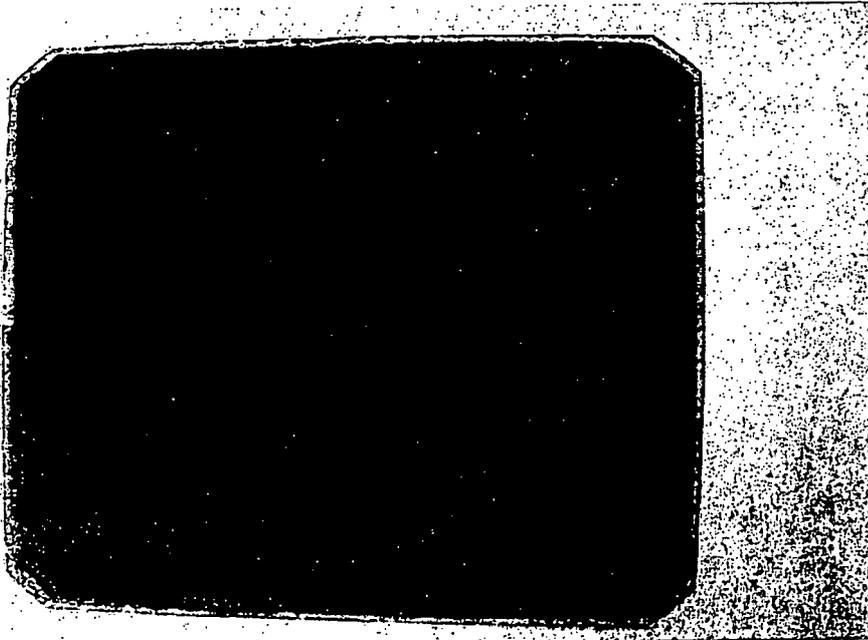


Fig. 7

capa polimérica fundida,
impide la dilución de la pasta y la difusión de la pasta tras el grabado a temperatura ambiente sobre obleas de Si

