

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 873**

51 Int. Cl.:

H01L 51/44 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11716380 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2572388**

54 Título: **Grabado químico selectivo de una matriz polimérica de nanotubos de carbono (NTC) sobre una subestructura plástica**

30 Prioridad:

21.05.2010 EP 10005321

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

18.05.2015

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**STOCKUM, WERNER;
MEIJER, ARJAN y
KOEHLER, INGO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 535 873 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

Grabado químico selectivo de una matriz polimérica de nanotubos de carbono (NTC) sobre una subestructura plástica.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un método para la estructuración selectiva de una matriz polimérica que contiene NTC (nanotubos de carbono) en una subestructura plástica flexible. El método también incluye una composición de grabado químico adecuado que permite procesar el método en una producción en masa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El mercado de la energía solar presenta un crecimiento continuado de popularidad y la capacidad para fabricar células solares de alta eficacia es una estrategia clave para cumplir las crecientes necesidades de energía a nivel mundial. Los sistemas fotovoltaicos actuales se basan predominantemente en el uso de tecnologías de silicio cristalino, de láminas delgadas y fotovoltaicas de concentración.

15 Las tecnologías de láminas delgadas tienen eficacias más bajas que las células de silicio cristalino, aunque permiten la aplicación directa a una superficie que puede ser plástica. La tecnología de láminas delgadas reduce los costes del producto final porque permite el uso de cantidades más pequeñas de material semiconductor, pueden fabricarse mediante un proceso continuo y dan lugar a un producto que es menos probable que se dañe durante el transporte.

20 Por tanto, puede encontrarse una prometedora alternativa de bajo coste a las células solares de silicio en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (FVO) si puede aumentarse su eficacia de conversión de potencia de forma comparable a los dispositivos normales (Landi, B. J.; Raffaele, R.P.; Castro, S.L.; Bailey, S.G., (2005). «Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13 (2): 165–172) y si pueden obtenerse eficacias de conversión de potencia a bajo coste.

Las células solares orgánicas (a base de polímeros) son flexibles y, según el actual estado del desarrollo, sus costes de producción son aproximadamente un tercio del precio de las células de silicio. Son desechables y pueden diseñarse a nivel molecular. Las investigaciones actuales se centran en la mejora de la eficacia y en el desarrollo de recubrimientos protectores de alta calidad para minimizar los efectos ambientales.

25 Estos dispositivos fotovoltaicos orgánicos (FVO) pueden fabricarse a partir de láminas delgadas de semiconductores orgánicos, como polímeros y compuestos de moléculas pequeñas, y normalmente el espesor es del orden de 100 nm. Puesto que los FVO a base de polímeros pueden obtenerse usando un proceso de recubrimiento, como recubrimiento por centrifugación o impresión por inyección de tinta, son una opción atractiva para recubrir de forma económica zonas grandes, así como superficies plásticas flexibles. Esto significa que los FVO a base de polímeros conjugados pueden fabricarse mediante procesos de impresión y recubrimiento de alta velocidad y muy escalables que permiten una rápida producción en masa. La fácil fabricación y el bajo coste de los FVO los hacen atractivos incluso si sus eficacias son menores que las tecnologías existentes. En consecuencia, se están realizando numerosas investigaciones específicas en la industria y en el entorno académico para el desarrollo de nuevos FVO.

35 La nanotecnología está permitiendo en la actualidad la producción de dispositivos fotovoltaicos orgánicos (FVO) para superar las desventajas asociadas con los fotovoltaicos a base de silicio tradicionales. Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos están compuestos de capas de materiales orgánicos semiconductores (polímeros u oligómeros) que absorben fotones del espectro solar. En los FVO, la radiación solar induce el estado excitado de los materiales orgánicos semiconductores fotoactivos de la capa fotoactiva. Este estado excitado se denomina excitón y es un par electrón hueco unido débilmente.

40 Esto se hizo posible mediante el descubrimiento de la transferencia electrónica fotoinducida desde el estado excitado de un polímero conjugado (como donante) al fullereno (como aceptor). El fullereno proporciona una separación de electrones y eficacia de recogida mayores en comparación con aceptores de electrones previamente conocidos.

45 Se han descrito previamente células fotovoltaicas a base de heterouniones planares polímero/fullereno C_{60} . La mezcla de un polímero conjugado y C_{60} (o sus derivados funcionales) tiene como resultado una separación por carga moderada y eficacias de recogida debido a la formación de heterouniones masivas donante-aceptor (D-A).

En este contexto, los nanotubos de carbono (NTC) también han atraído gran interés con su estructura cilíndrica a

nanoescala. Las capas de nanotubos de carbono (NTC) parecen muy prometedoras y las aplicaciones de NTC a los FVO son de gran interés. Dependiendo de las diversas quiralidades (la disposición en panal del carbono con respecto a sus ejes), los NTC pueden ser semiconductores o metálicos con conducción prácticamente balística. Los NTC, especialmente los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), son conocidos como excelentes transportadores de electrones. Los NTCPS ya se han utilizado de hecho como electrodos y se han combinado con polímeros conjugados para formar heterouniones masivas en las capas activas. Kymakis y col. describieron por primera vez un dispositivo fotovoltaico a base de la mezcla de NTCPS y el polímero conjugado poli(3-octiltiofeno) (P3OT) [E. Kymakis; G. A. J. Aramatunga, *Solar Energy Materials and Solar cells* 80, 465-472 (2003), «Photovoltaic Cells Based on Dye-Sensitization of Singel-Wall Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix»]. Añadiendo NTCPS a la matriz de P3OT se mejoraba la corriente fotoeléctrica en más de dos órdenes de magnitud. En otro trabajo, Pradhan y col. mezclaron nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) funcionalizados con un polímero de poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) para proporcionar sitios de disociación adicionales y ayudar en el transporte de la carga en un dispositivo de doble capa P3HT-NTCPM/C₆₀ [B.Pradhan, Ksetyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, J. Chen, *Nano Letters* 8 (4), 1142–1146 (2008)].

Sin embargo, los nanotubos distribuidos dentro de una matriz polimérica son menos eficaces a la hora de separar transportadores de carga fotogenerados que las moléculas C₆₀ esféricas que tienen una mayor relación superficie-volumen y es difícil dispersar los NTC en una matriz fotoactiva.

Las capas de NTC son transparentes en el espectro visible y en el IR y debido a sus propiedades eléctricas, los recubrimientos y circuitos de NTC se han convertido en una de las últimas alternativas a los materiales conductores tradicionales (p. ej., óxido de indio y estaño [OIE], óxido de estaño dopado con flúor [OEF], óxido de cinc o sulfuro de cadmio) [R. Saito, G Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Physical Properties of Carbon Nanotubes», Imperial College Press, London U.K. 1998]. Los nanotubos de carbono son un alótropo de carbono que se encuentra tanto en la variedad de nanotubos de carbono de pared simple como de nanotubos de carbono de pared múltiple. Los nanotubos de carbono son conocidos por mostrar unas extraordinarias propiedades de resistencia, conducción de calor y eléctricas.

Las redes de NTC conocidas son conductores de tipo p, mientras que los conductores transparentes tradicionales son exclusivamente de tipo n. La disponibilidad de un conductor transparente de tipo p podría llevar a nuevos diseños de células que simplificaría la fabricación y mejoraría la eficacia. Estos se depositan más fácilmente y de forma más económica que el OIE sobre superficies de vidrio y plástico, ya que pueden obtenerse en solución, en comparación con el OIE que tiene que ser pulverizado sobre una superficie al vacío. Es por esto que es deseable aplicar capas de NTC y sustituir el OIE en los dispositivos fotovoltaicos.

La combinación de NTC con donantes de electrones supone un concepto importante para recoger la energía solar y convertirla en electricidad. Al igual que el C₆₀, los NTC se han introducido en los mismos polímeros conjugados para producir dispositivos fotovoltaicos orgánicos [E. Kymakis, G. A. J. Aramatunga, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10, 300-305 (2005)].

Lo más importante, las heterouniones a base de NTC son especialmente interesantes debido a su geometría exclusiva, así como por sus excelentes propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas. Los etilen electrón/hueco libres excitados por fotones pueden separarse mediante un voltaje aplicado externamente, mediante campos internos en las barreras Schottky, en las uniones p-n o en los defectos. Puede generarse una corriente fotoeléctrica o un fotovoltaje.

La corriente fotoeléctrica en las uniones NTC muestra transiciones de banda a banda y tunelización asistida por fotones con múltiples picos pronunciados en el infrarrojo, el visible y el ultravioleta. Además de los NTC individuales, los macrohaces y las películas de NTC también producen corriente fotoeléctrica. Ventanas y electrodos posteriores fabricados con NTC son también otra importante aplicación en las células solares. Se han propuesto capas delgadas y transparentes compuestas por NTC metálicos masivos para proporcionar conductividad eléctrica lateral (dentro de un plano) y recoger la corriente de la superficie frontal de las finas películas de las células solares.

En este momento, se intensifica el desarrollo adicional de FVO que contienen NTC para conseguir que estén listos para su comercialización.

En el documento JP 2005327965 (A) se describe un dispositivo fotovoltaico que utiliza nanotubos de carbono, especialmente nanotubos de carbono multicapas, en el que los nanotubos de carbono están dispersos en un medio, que se lamina en una sustancia conductora. Esta última puede ser una lámina de aluminio o de cobre. La superficie de la capa que contiene NTC se pone en contacto con colector o un electrodo. Adicionalmente, se lamina una capa protectora transparente que puede estar compuesta por caucho de silicona o plásticos, sobre la capa que comprende los nanotubos de carbono o sobre el conductor obtenido dispersando los nanotubos de carbono en un medio.

Se conocen diferentes métodos para formar capas que comprenden nanotubos de carbono. Por ejemplo, los NTC se depositan desde las materias primas de carbono gaseoso en presencia de catalizadores libres (véase el documento US 6.221.330) o se produce vapor de carbono mediante un arco eléctrico calentando carbono sólido y poniendo en contacto el vapor de carbono con el catalizador de cobalto (documento US 5.424.054).

5 En el documento US 2002/0025374 A1 se describe un método de crecimiento selectivo sobre un sustrato para formar nanotubos de carbono con patrón. Los nanotubos crecen directamente sobre una superficie a altas temperaturas >500 °C. Esto limita esta tecnología a sustratos que resisten altas temperaturas.

10 En el documento US 6835591 se describe un objeto conductor que incluye un agregado de segmentos de nanotubos en el que los segmentos de nanotubos entran en contacto con otros segmentos de nanotubos para definir diversas vías conductoras por todo el objeto. Los objetos obtenidos de este modo pueden disponerse sobre sustratos y pueden formar una red eléctrica de nanotubos dentro del propio objeto. Pueden fabricarse objetos conductores sobre un sustrato formando un tejido de nanotubos sobre dicho sustrato y definiendo un patrón en el tejido en el que el patrón se corresponde con el objeto conductor. El tejido de nanotubos puede obtenerse depositando una solución de nanotubos en suspensión sobre el sustrato. La solución depositada puede centrifugarse para crear un recubrimiento por
15 centrifugación de la solución. La solución puede depositarse sumergiendo el sustrato en la solución. El tejido de nanotubos se forma rociando un aerosol con nanotubos sobre la superficie del sustrato.

20 De nuevo, en el documento WO2008/051205 A2, se forman capas de NTC mediante un método en dos pasos. En primer lugar, se rocía sobre un sustrato una solución acuosa diluida de NTC. El agua se evapora dejando solo los nanotubos de carbono solidificados sobre la superficie. A continuación se aplica una resina sobre los NTC que penetra en la red de los NTC solidificados. La capa preparada muestra una baja resistencia eléctrica así como alta transmitancia de luz. En el documento WO2008/051205 A2 también se describe la preparación de una célula fotovoltaica en la que se forma una capa activa entre un primero y un segundo electrodo. Los electrodos primero y segundo tienen recubrimientos conductores transparentes que contienen NTC. Los NTC que contienen pueden ser nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) o nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). La capa activa
25 comprende un material aceptor de electrones y un material donante de electrones. Las propiedades del aceptor, al igual que las del donante, pueden conseguirse añadiendo funcionalizaciones o colocando una fina (2-6 nm) capa de fluoruro alcalino entre el primer electrodo y la capa activa y entre la capa activa y el segundo electrodo. El aceptor puede ser un compuesto fullereno. El donante de electrones puede comprender un polímero conjugado, como poli(3,4-etilendioxitiofeno) u otros derivados de politiofeno, polianilina u otros polímeros donantes de electrones. Los electrodos
30 pueden ser electrodos de malla, lo que garantiza su flexibilidad, fabricados de metales como paladio, platino, titanio, acero inoxidable y aleaciones de los mismos.

35 En todos estos casos las láminas a base de carbono, incluyendo entre otros NTC, nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), nanotubos de carbono de pared múltiples (NTCPM) o fullerenos (C₆₀) pueden mostrar componentes activos en capas transparentes adecuadas para transformar la energía solar en electricidad. Sin embargo, cuando se usa material de NTC para formar parte de dispositivos fotovoltaicos, el material de NTC comprendido a menudo tiene una topografía superficial rugosa, con pronunciadas variaciones de espesor como numerosos picos y valles. La topografía superficial rugosa puede causar dificultades. Por ejemplo, la topografía superficial rugosa de los materiales de NTC puede hacer que sea difícil el grabado químico de dichos materiales de NTC sin el grabado químico no deseado del sustrato subyacente o sin aumentar los costes de fabricación y asociados con su uso en circuitos
40 integrados.

En el documento US2005247674 A se describe un método para el grabado químico selectivo del sustrato de silicio imprimiendo una pasta de grabado químico con base alcalina sobre la superficie de un material compuesto (sustrato de silicio), calentando y limpiando el sustrato.

Objetivo

45 Independientemente de si las capas con NTC se aplican a paneles táctiles, pantallas (LCD) o dispositivos fotovoltaicos, como células solares, estas capas deben moldearse de forma precisa en una forma u otra para obtener zonas no recubiertas de aislamiento entre las vías conductoras y los contactos. En ocasiones, si se desea, este moldeo tiene que incluir a los NTC, así como a los polímeros vecinos y a las subestructuras poliméricas fabricadas. Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método económico y fácil de realizar para moldear capas de
50 polímeros conductores que contienen NTC y, si se desea, junto con la subestructura flexible, con alta resolución y alto rendimiento pero también con alta selectividad y que lleve a líneas o estructuras grabadas al ácido con paredes laterales prácticamente verticales, pequeñas o no debilitadas de material que contiene NTC y con fondo uniforme y liso.

Una célula solar normalmente consta de un sustrato conductor p en el cual se ha difundido una capa de una sustancia conductora n en el lado frontal. Se aplica un contacto conductor metálico a los lados frontal y opuesto para la conducción de la corriente producida por la incidencia de la luz. Con respecto al proceso de producción económico que es adecuado para la producción en masa, el contacto puede generarse mediante impresión por serigrafía.

5 Según el actual estado de la técnica, cualquier estructura deseada puede grabarse selectivamente en un sustrato polimérico, directamente mediante métodos de grabado con láser o tras su protección mediante métodos de química húmeda y métodos de grabado químico en seco.

10 En los métodos de grabado químico con láser, el haz láser escanea el patrón de grabado completo punto a punto o línea a línea en el caso de sistemas de orientación del vector, sobre el sustrato, lo que, además de un mayor grado de precisión, también requiere un esfuerzo de ajuste considerable y mucho tiempo.

Breve descripción de la invención

Los métodos de química húmeda y de grabado químico en seco incluyen etapas de gran consumo de material, tiempo y procesos caros:

A. protección de las zonas que no se van a grabar, por ejemplo, mediante fotolitografía:

15 producción de un negativo o positivo de la estructura de grabado (dependiente del material protector), recubriendo la superficie del sustrato (por ejemplo, mediante recubrimiento por centrifugación con un líquido fotorresistente), secado del material protector fotorresistente, exposición de la superficie del sustrato recubierta, desarrollo, enjuagado, si se desea secado,

B. grabado de las estructuras mediante:

20 métodos de inmersión (por ejemplo, grabado húmedo en frentes de trabajo de química húmeda):

inmersión de los sustratos en el baño mordentador, proceso de grabado químico, enjuagado repetido en piletas en cascada de H₂O, secado,

métodos de centrifugación o pulverización:

25 la solución de grabado químico se aplica a un sustrato rotatorio, la operación de grabado químico puede realizarse sin o con entrada de energía (por ejemplo, radiación IR o UV),

o métodos de grabado químico en seco conocidos como son, por ejemplo, el grabado químico con plasma en caras unidades de vacío o grabado químico con gases reactivos en reactores de flujo

y

30 C. En la etapa final del proceso, puede eliminarse el material fotorresistente que recubre las áreas protegidas del sustrato. Esto puede realizarse mediante solventes, como por ejemplo, acetona, o soluciones alcalinas acuosas diluidas. Los sustratos se enjuagan con cuidado y se secan.

Esta última etapa implica el riesgo de que las capas de polímero que contienen NTC se vean afectadas por los solventes o las soluciones alcalinas y que el material laminado se separe en capas.

35 En el documento WO 2009/126891 se describe un grabado químico en seco de capas que contienen NTC, usando una capa protegida moldeada y grabando la película de NTC en una cámara de grabado químico con plasma usando tricloruro de boro (BCl₃) y dicloro (Cl₂) y una fuente de polarización del sustrato.

40 Puesto que estos métodos de grabado químico requieren mucho tiempo y son caros, se realizaron experimentos para grabar capas que contenían NTC mediante la exposición a composiciones de grabado químico en pasta aplicadas a elevadas temperaturas o mediante exposición a radiación térmica o a radiación infrarroja. Inesperadamente se ha encontrado en estos experimentos que las capas que contienen NTC pueden grabarse selectiva y uniformemente con alto rendimiento usando una pasta alcalina de grabado químico, de modo que este método puede aplicarse para el tratamiento de capas que contienen NTC para la producción en masa de dispositivos fotovoltaicos flexibles y productos

similares, como paneles táctiles, pantallas (LCD) y células solares.

Por tanto, el objeto de la presente invención es un método para el grabado químico selectivo de una matriz polimérica que contiene nanotubos de carbono (NTC) en una subestructura plástica que comprende las etapas de

5 a) imprimir una pasta alcalina de grabado químico sobre la superficie de un material compuesto que comprende el matriz polimérica con nanotubos de carbono y el sustrato plástico,

b) calentar y

c) limpiar el sustrato.

10 En la etapa a) preferiblemente se imprime una pasta de grabado químico sobre la superficie de un material compuesto, en el que el agente de grabado químico se selecciona a partir de grupo compuesto por hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetraetilamonio o del grupo de NaOH y KOH.

15 La composición en pasta aplicada puede comprender un solvente, seleccionado a partir del grupo de agua, alcoholes mono o polihídricos, como glicerol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexenol, etilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol y éteres de los mismos, como éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol, y ésteres como acetato de [2,2,-butoxi(etoxi)]etilo, ésteres de ácido carbónico, como carbonato de propileno, cetonas, como acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 1-metil-2-pirrolidona, como tal o en mezcla.

20 En una realización más preferida, la pasta de grabado químico comprende 1,4-butanodiol como solvente. El solvente puede estar contenido en una cantidad del 10 al 90 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 15 al 85 % en peso, en función de la cantidad total del medio.

En una realización en particular la pasta de grabado químico aplicada comprende partículas de carga orgánicas o inorgánicas o mezclas de las mismas.

25 La pasta de grabado químico aplicada comprende preferiblemente partículas inorgánicas u orgánicas o mezclas de las mismas como agente de carga y espesante. Las partículas de polímero pueden seleccionarse a partir del grupo de poliestirenos, poliacrílicos, poliamidas, poliimidas, polimetacrilatos, melamina, uretano, benzoguanina y resinas fenólicas, resinas de silicona, celulosa micronizada y polímeros fluorados (PTFE, PVDF, entre otros), y cera micronizada (cera de polietileno micronizada). Las partículas inorgánicas pueden seleccionarse a partir del grupo de óxidos de aluminio, fluoruro de calcio, óxido de boro y cloruro de sodio.

30 Las pastas de grabado químico adecuadas según la presente invención comprenden los agentes de carga y espesantes orgánicos o inorgánicos particulados distribuidos homogéneamente en cantidades de 0,5 a 25 % en peso, en función de la cantidad total del medio de grabado químico.

Según la presente invención, la pasta de grabado químico puede aplicarse a la superficie mediante impresión por serigrafía, impresión de inyección de tinta, dispersión o chorros de microfluidos.

35 Cuando se aplica la pasta de grabado químico a la superficie que se va a grabar, esta se elimina de nuevo después de un tiempo de reacción de 10 s a 15 min, preferiblemente después de 30 s a 7 min. En una realización más preferida del método de la invención, la pasta de grabado químico se elimina después de un tiempo de reacción de 5 minutos.

40 Normalmente el grabado se realiza a temperaturas elevadas en el intervalo de 20 a 170 °C, preferiblemente en el intervalo de 120 a 150 °C y muy especialmente preferible de 120 a 140 °C aunque, en cualquier caso, la temperatura de grabado químico tiene que seleccionarse bien por debajo de los puntos de fusión de la capa polimérica que contiene NTC y de la subestructura polimérica. Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, el calentamiento del sustrato dura 5 minutos a 130 °C. Cuando se completa el grabado químico, el sustrato tratado se enjuaga con agua DI o con un solvente adecuado, y la parte enjuagada se seca con aire seco o con flujo de nitrógeno.

45 El nuevo método descrito en este documento es especialmente adecuado para el grabado químico de materiales compuestos que muestran capas poliméricas que comprenden NTC (nanotubos de carbono) sobre subestructuras plásticas, especialmente sobre poliuretano, PEN o PET.

Dichos NTC, que están embebidos en las capas poliméricas, son nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM), fullerenos (C_{60}) o grafenos y las capas poliméricas preferiblemente comprenden polímeros conductores transparentes seleccionados a partir del grupo de poli(3-octiltiofeno) (P3OT), polímero de poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT), poli(3,4-etilendioxitiofeno) u otros derivados de politiofeno y polianilinas, o son una combinación de polímeros como poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)1,4-fenilvinileno] (MDMO-PPV) / 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil[6,6] C_{61} (PCBM); polímero poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT)/(PCBM) y poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estirensulfonato) (PEDOT/PSS).

Este método permite grabar estas capas con una resolución de las líneas, puntos o estructuras impresas de al menos 500 μm , normalmente la resolución es sustancialmente mayor.

10 Descripción detallada

Las desventajas de los métodos de grabado químico convencionales según se describen es que requieren mucho tiempo, consumen mucho material e incluyen etapas del proceso caras. Por encima de todo, estos métodos de grabado químico conocidos, en algunos casos, son complejos desde el punto de vista de su realización técnica y la seguridad y se realizan por lotes.

15 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una nueva composición de grabado químico, que es adecuada para su empleo en un método de grabado químico simplificado para superficies poliméricas. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de grabado químico mejorado para superficies poliméricas, que puede realizarse con rendimientos lo más altos posible y que es significativamente más barato que los métodos de grabado químico en húmedo y en seco convencionales en la fase líquida o gaseosa.

20 Sorprendentemente, los experimentos han demostrado que las dificultades debidas al material que contiene NTC pueden superarse mediante el método de grabado químico según la presente invención y las topografías superficiales rugosas de los materiales de NTC como se describe anteriormente pueden ser grabadas para suavizar y aplanar las superficies en el fondo de las líneas y estructuras grabadas, si depende de la naturaleza de las capas, que tienen que ser grabadas, las condiciones de grabado son adecuadas. Si se desea, solo las capas de polímero que contienen NTC del material compuesto tratado pueden ser moldeadas mediante el método de grabado químico según la presente invención. Aunque si también la subestructura plástica tiene que pasar por una etapa de grabado químico, las condiciones de grabado y la composición de grabado aplicada puede cambiarse. Esto significa que las topografías rugosas de las capas poliméricas conductoras debido a que contienen NTC, así como las placas plásticas compuestas por poliuretano, PET o PEN pueden grabarse usando composiciones alcalinas de grabado químico descritas en este documento.

Además de esto, se ha encontrado que ventajosamente según la presente invención las pastas de grabado químico adecuadas pueden aplicarse con alta resolución y precisión en una única etapa del proceso sobre la superficie del sustrato en las zonas que se van a grabar. No es necesaria una protección previa con una capa fotorresistente sobre las zonas que tiene que continuar inalterada.

35 Por tanto, se proporciona un método con un alto grado de automatización y alto rendimiento, que es adecuado para la transferencia de la pasta de grabado químico a la superficie del sustrato que se va a grabar usando una tecnología de impresión. En particular, las tecnologías de impresión como impresión por serigrafía, tampografía, impresión por estampación, impresión por microinyección e impresión de chorro de tinta son métodos de impresión conocidas por los expertos en la materia, aunque también es posible la dispensación y la aplicación manual.

40 En particular, la presente invención se refiere a un método de grabado químico selectivo de una matriz polimérica que contiene NTC (nanotubos de carbono) sobre una subestructura plástica, preferiblemente sobre una subestructura compuesta de tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN) o poliuretano. La pasta de grabado químico se imprime sobre el sustrato plástico. Una vez que el polímero se calienta a una temperatura de aproximadamente 20 a 170 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de aproximadamente 120 a 140 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura se mantiene durante aproximadamente de 10 s a 15 minutos, preferiblemente de 30 s a 7 minutos. En una realización más preferida, la temperatura elevada se mantiene durante 5 minutos a 130 $^{\circ}\text{C}$. A continuación, la etapa de grabado químico se detiene limpiando con un solvente adecuado. Preferiblemente la superficie se enjuaga con agua DI. Aunque en detalle los periodos de calentamiento, mantenimiento de la temperatura y limpieza tienen que adaptarse a la naturaleza especial de la matriz polimérica que contiene NTC y a la subestructura que hay debajo.

50 Así, la matriz polimérica y los NTC que comprende se graban usando una pasta que comprende un solvente, un agente de grabado químico alcalino, como hidróxido de metal alcalino, seleccionado entre KOH y NaOH o seleccionado a

partir de hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetrapropilamonio y además comprende al menos un espesante y/o carga orgánica. El espesante y la carga orgánica pueden ser los mismos o diferentes y pueden ser partículas de polímero inorgánicas u orgánicas, o mezclas de los mismos. Además la composición puede comprender también al menos un espesante y partículas orgánicas o inorgánicas o mezclas de los mismos.

Además de estos componentes principales, la composición de grabado químico puede comprender aditivos adicionales como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores o promotores de adhesión para mejorar la manejabilidad y la procesabilidad.

La composición de la pasta de grabado químico puede comprender un solvente, seleccionado a partir del grupo de agua, alcoholes mono o polihídricos, como glicerol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexenol, etilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol, y éteres de los mismos, como éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol, y ésteres como acetato de [2,2,-butoxi(etoxi)]etilo, ésteres de ácido carbónico, como carbonato de propileno, cetonas, como acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 1-metil-2-pirrolidona, como tal o en mezcla. En una realización más preferida, la pasta de grabado químico comprende 1,4-butanodiol como solvente. El solvente puede estar contenido en una cantidad del 10 al 90 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 15 al 85 % en peso, en función de la cantidad total del medio.

Si las composiciones de grabado químico según la invención comprenden espesantes, estos pueden seleccionarse a partir del grupo de

celulosa/derivados de celulosa y/o

almidón/derivados de almidón y/o

goma de xantano y/o

polivinilpirrolidona

polímeros a base de acrilatos de unidades de vinilo funcionalizadas. Espesantes como estos están disponibles en el mercado.

La composición de grabado químico preparada muestra a 20 °C una viscosidad dentro del intervalo de 6 a 35 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 25 s⁻¹, preferiblemente en el intervalo de 10 a 25 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 25 s⁻¹ y, muy especialmente preferible de 15 a 20 Pa·s a una velocidad de cizallamiento de 25 s⁻¹.

Los aditivos con propiedades que son ventajosas para el objetivo deseado son

antiespumantes, como por ejemplo, aquel disponible con el nombre comercial TEGO® Foamex N,

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

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

agentes de desaireación, como TEGO® Airex 985, y

promotores de adhesión, como Bayowet® FT 929.

Estos pueden tener un efecto positivo sobre la imprimibilidad de la pasta de impresión. La proporción de los aditivos está en el intervalo del 0 al 5 % en peso, en función del peso total de la pasta de grabado químico.

El método y la composición de la pasta según la presente invención son especialmente útiles para la dispensación o impresión de una composición de grabado químico especialmente adecuado y el grabado químico selectivo de pequeñas estructuras de los sustratos plásticos. Inesperadamente, para un experto en la materia, este método es adecuado para el grabado químico de las capas poliméricas que contiene NTC y para el grabado químico de la subestructura plástica de soporte, si se desea.

Según la presente invención, los NTC (nanotubos de carbono) en las capas poliméricas conductoras incluyen los denominados nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) y fulerenos (C₆₀), aunque también grafenos y todas las formas de presentación del carbono que pueden mostrar componentes activos en capas transparentes adecuadas para transformar la energía solar en electricidad. Estas formas también incluyen formas de presentación de carbono adecuadas que pueden obtenerse solo mediante tratamientos especiales y que pueden ser funcionalizadas para que afecte a su capacidad para aceptar electrones. A continuación, las diferentes presentaciones se denominan NTC.

Estos NTC se combinan con polímeros transparentes adecuados para formar películas continuas conductoras adecuadas, que son ópticamente homogéneas y de espesor controlable, que son suficientemente delgadas como para que sigan siendo transparentes en regiones tecnológicamente relevantes del espectro electromagnético de luz solar. Los polímeros adecuados para la preparación de estas películas incluyen entre otros polímeros seleccionados a partir del grupo de poli(3-octiltiofeno) (P3OT), polímero de poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT), poli(3,4-etilendioxitiofeno) u otros derivados de politiofeno y polianilinas y otros polímeros donantes de electrones

o combinaciones de polímeros como

poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)1,4-fenilvinileno] (MDMO-PPV) / 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil[6,6]C₆₁(PCBM); polímero poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT)/(PCBM);

poli(3,4-etilen-dioxitiofeno)/poli(sulfonato de estireno) (PEDOT/PSS).

Estas películas, preparadas a partir de NTC y dichos polímeros transparentes son adecuadas como sustitutos de capas de OIE en dispositivos fotovoltaicos flexibles [M. W.Rowell. y col., Applied Physics Letters 88, 233506(2006)].

La nitidez de los bordes de los patrones grabados y la profundidad del grabado químico en los sustratos a base de polímeros y sus capas de espesor variable pueden ajustarse variando los siguientes parámetros:

- Concentración y composición de los componentes de grabado químico.
- Concentración y composición de los solventes.
- Concentración y composición de los sistemas espesantes.
- Concentración y composición del contenido de las cargas.
- Concentración y composición de cualquier aditivo añadido, como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, agentes de desaireación y promotores de adhesión.
- Viscosidad de la pasta de grabado químico imprimible como se describe según la invención.
- Duración del grabado químico con o sin aporte de energía en la pasta de grabado químico y/o en el sustrato que se va a grabar.
- Temperatura de grabado químico.

La duración del grabado químico puede ser de algunos segundos a varios minutos. Esto depende de la aplicación, la profundidad del grabado deseada y/o la nitidez de los bordes de las estructuras grabadas. En general, el tiempo de grabado químico está en el intervalo de entre unos segundos y 10 minutos, pero si es necesario el tiempo puede extenderse.

Según una realización preferida de la presente invención la composición de grabado químico imprimible es una pasta de grabado químico alcalina que se prepara simplemente mezclando los componentes, que son el agente de grabado químico, el solvente, el espesante y el contenido de carga.

La superficie que se va a grabar aquí puede ser una superficie o parte de una capa polimérica conductora transparente que contiene NTC sobre un material de soporte compuesto por plástico flexible. El polímero conductor transparente puede ser un polímero seleccionado a partir del grupo de poli(3-octiltiofeno) (P3OT), polímero de poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT), poli(3,4-etilen-dioxitiofeno) u otros derivados de politiofeno y polianilinas. La capa polimérica conductora

transparente también puede comprender una combinación de polímeros como poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)1,4-fenilen-vinileno] (MDMO-PPV) / 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil][6,6]C₆₁ (PCBM); polímero de poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT)/(PCBM); poli(3,4-etilen-dioxitiofeno)/poli(sulfonato de estireno) (PEDOT/PSS), donde están embebidos los NTC.

5 Un proceso adecuado que tiene un alto grado de automatización y alto rendimiento utiliza tecnología de impresión para la transferencia de la pasta de grabado químico a la superficie del sustrato que se va a grabar. En particular, los procesos de impresión por serigrafía, tampografía, impresión por estampación y de inyección de tinta son procesos de impresión conocidos por las personas expertas en la materia. También es posible la aplicación manual.

10 Dependiendo del diseño de la pantalla, placa o sello o del cartucho a que se dirige, es posible aplicar las pastas de grabado químico con un comportamiento de fluido no newtoniano que se describen según la invención sobre toda la zona o selectivamente según el patrón de estructura grabada solo en las zonas donde se desea grabar. Todas las etapas de enmascaramiento y litografía que por lo demás eran necesarias son, por tanto, superfluas. La operación de grabado químico puede realizarse con o sin aporte de energía, por ejemplo, en forma de radiación calórica (usando lámparas de IR).

15 El proceso real de grabado químico se completa posteriormente lavando las superficies con agua y/o un solvente adecuado. Más precisamente, las pastas de grabado químico imprimibles que contienen partículas de polímero con comportamiento de fluido no newtoniano se lavan de las zonas grabadas usando un solvente adecuado después de finalizar el grabado químico.

El uso de las pastas de grabado químico según la invención permite, por tanto, tiradas largas que se grabarán de forma económica a escala industrial en un proceso automático adecuado.

20 En una realización preferida, la pasta de grabado químico según la invención tiene una viscosidad en el intervalo de 10 a 500 Pa·s, preferiblemente de 50 a 200 Pa·s. La viscosidad es el componente dependiente del material de resistencia de rozamiento que contrarresta el movimiento cuando se desplazan capas de líquido adyacentes. Según Newton, la resistencia al cizallamiento en una capa líquida entre dos superficies deslizantes dispuestas en paralelo y que se mueven una con respecto a la otra, es proporcional a la velocidad o al gradiente de cizallamiento G. El factor de proporcionalidad es una constante del material que se conoce como viscosidad dinámica y tiene la dimensión de m Pa·s. En fluidos newtonianos, el factor de proporcionalidad depende de la presión y de la temperatura. El grado de dependencia aquí viene determinado por la composición material. Los líquidos o sustancias que tienen una composición no homogénea tienen propiedades no newtonianas. La viscosidad de estas sustancias depende adicionalmente del gradiente de cizallamiento.

30 Para el grabado químico de estructuras finas, se ha encontrado que los anchos de líneas de <200 µm, por medios de grabado químico impresos, son especialmente ventajosos para espesar medios de grabado químico completa o parcialmente usando sistemas de particulado finamente divididos. Especialmente adecuados para este objetivo son partículas de polímero que interaccionan con los otros componentes de la composición y forman una red mediante enlaces químicos o interacción puramente física a nivel molecular. Los diámetros relativos de partícula de estos sistemas pueden estar en el intervalo de 10 nm a 30 µm. Se ha demostrado que las partículas de polímero correspondientes que tienen un diámetro de partícula relativo en el intervalo de 1 a 10 µm son especialmente ventajosas. Las partículas que son especialmente adecuadas para el objetivo según la invención pueden estar compuestas de los siguientes materiales:

- poliestireno
- 40 - ácido poliacrílico
- poliamida
- polietileno
- copolímero de etileno y acetato de vinilo
- terpolímero de etileno, ácido acrílico y acrilato
- 45 - terpolímero de etileno, acrilato y anhídrido maléico

- polipropileno
- poliimida
- polimetacrilato
- melamina, uretano, benzoguanina, resina fenólica

- 5
- resina de silicona
 - polímeros fluorados (PTFE, PVDF) y
 - ceras micronizadas

10 Se ha demostrado que el uso de un polvo de polietileno muy finamente dividido que, por ejemplo, actualmente está comercializado por DuPont PolymerPowders Switzerland con el nombre comercial de COATHYLENE HX[®] 1681, con valores relativos de los **diámetros de partícula d_{50} de 10 μm , es especialmente adecuado en los experimentos.

Estos espesantes particulados pueden añadirse al medio de grabado químico en cantidades del 0,5 al 50 % en peso, ventajosamente en el intervalo del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 25 % en peso.

Son especialmente apropiados los espesantes poliméricos particulados a base de

- 15
- poliestireno
 - ácido poliacrílico
 - poliamida
 - poliimida
 - polimetacrilato
 - melamina, uretano, benzoguanina, resina fenólica

- 20 y
- resina de silicona.

25 En lugar de partículas de polímero la composición de grabado químico puede comprender partículas inorgánicas en la misma cantidad o pueden sustituirse parcialmente las partículas de polímero. Las partículas inorgánicas adecuadas son óxidos de aluminio, fluoruro de calcio, óxido de boro y cloruro de sodio. Preferiblemente estas partículas inorgánicas muestran los mismos diámetros medios en el intervalo de 10 nm a 30 μm , más preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 μm .

Los experimentos han mostrado que las pastas de grabado químico según la presente invención se adaptan excelentemente a ser empleadas en un método de grabado químico simplificado para superficies poliméricas.

30 El espesamiento particulado da lugar a una mejora de la resiliencia del medio de grabado químico. Las partículas forman un esqueleto estructural en el medio de grabado químico. Los expertos en la materia conocen estructuras similares son conocidas para a partir de ácido silícico altamente dispersado (por ejemplo, Aerosil[®]). En particular, en la impresión por serigrafía de las pastas de grabado químico, mediante la presente invención puede evitarse sustancialmente una extensión de las estructuras impresas debido al flujo, o al menos que se restrinja en gran medida. Por tanto, las zonas impresas, y recubiertas de pasta de este modo, se corresponden sustancialmente con la zona

35 específica en la disposición de la pantalla.

El espesamiento asociado con la adición de partículas poliméricas según la invención da lugar a una menor capacidad de unión de la pasta de grabado químico. Dependiendo de una elección específica de las partículas añadidas, se

consigue una velocidad de grabado químico inesperado y, por tanto, una profundidad de grabado químico considerable para la cantidad de componente de grabado químico añadido.

Las ventajas significativas de las actuales composiciones surgen, en especial, a través de un comportamiento de impresión por serigrafía excepcional, que permite una impresión continua de las superficies a tratar sin interrupciones. Sorprendentemente, el uso de pastas de grabado químico según la invención permite estructuras de grabado químico finas ya que las pastas tienen viscosidades altas por la adición del espesante en presencia de partículas de polímero. Esto permite que las pastas se apliquen en la impresión con una capa de pasta alta y, por consiguiente, que las capas se graben en profundidad, ya que la altura de impresión alcanzada bajo las condiciones de impresión causa un retraso en el secado de las especies de grabado químico impresas. Esto permite que las especies de grabado químico actúen sobre el sustrato durante más tiempo. Esto es especialmente importante en el caso de grabado químico a temperaturas elevadas. Además, el material remanente tras el proceso de grabado químico puede eliminarse fácilmente en el proceso final de limpieza y el buen comportamiento de enjuague tras el grabado químico hace que la limpieza posterior sea corta.

Sorprendentemente, los experimentos han mostrado que la adición de las correspondientes partículas de polímero finas también tiene un efecto ventajoso sobre los procesos de grabado químico selectivo de superficies de capas poliméricas conductoras transparentes que contienen NTC para la producción de dispositivos fotovoltaicos flexibles. Inmediatamente después de la aplicación a las superficies que se van a grabar, el material compuesto tratado se calienta en toda la superficie a temperaturas en el intervalo de 100 a 170 °C durante un periodo de tiempo de varios segundos a 15 minutos, en especial a temperaturas en el intervalo de 120 a 150 °C, durante 30 segundos a 7 minutos. Por supuesto, la temperatura seleccionada se establece de modo que los cambios en las partículas presentes en la pasta no den lugar a ninguna desventaja.

Se ha encontrado que un agente de grabado químico, como hidróxido alcalino, seleccionado entre KOH y NaOH, o seleccionado a partir de hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetraetilamonio y otros compuestos que proporcionan un alto valor de pH de más de 12 en solución acuosa son capaces de eliminar completamente mediante grabado químico capas poliméricas conductoras transparentes que contienen NTC con un espesor de capa de varios cientos de nm en un intervalo de unos segundos a minutos a temperaturas en el intervalo de entre 100 y 170 °C. A 120 °C, el tiempo de grabado químico es de aproximadamente 10 a 15 minutos.

Para la preparación de composiciones de grabado químico que contienen partículas según la invención, los solventes, componentes de grabado químico, espesantes, partículas y aditivos se mezclan sucesivamente entre sí y se agitan durante un tiempo suficiente hasta que se forma una pasta viscosa. La agitación puede realizarse calentando a una temperatura adecuada. Los componentes normalmente se agitan entre sí a temperatura ambiente.

Los usos preferidos de las pastas de grabado químico imprimibles según la invención surgen de los procesos descritos para la estructuración de capas poliméricas conductoras transparentes que contienen NTC aplicadas a material de soporte flexible, para la producción de dispositivos fotovoltaicos flexibles, preferiblemente células solares.

Para la aplicación de las pastas a las zonas que se van a tratar, las pastas de grabado químico pueden imprimirse a través de una pantalla de malla fina que contiene el molde de impresión (o pantalla metálica de grabado). Durante el uso de las pastas de grabado químico según la invención, las pastas de grabado químico aplicadas se eliminan con un solvente adecuado y una mezcla de solventes después de un determinado tiempo de reacción. La acción de grabado químico se termina mediante el lavado.

Los métodos de impresión especialmente adecuados son esencialmente la serigrafía con separación de pantallas o impresión por esparcido sin separación. En la serigrafía, la separación de una pantalla normalmente es de varios cientos de μm con un ángulo de inclinación α entre el borde del rodillo que empuja la pasta de impresión de grabado químico sobre la pantalla y la pantalla. La pantalla se sujeta con un bastidor, mientras que el rodillo pasa sobre la pantalla a una velocidad del rodillo v y con una presión del rodillo P . En el proceso, la pasta de grabado químico se empuja sobre la pantalla. Durante esta operación, la pantalla se pone en contacto con el sustrato en forma de una línea sobre la anchura del rodillo. En el contacto entre la pantalla y el sustrato se transfiere la gran mayoría de la pasta de serigrafía localizada en las mallas de la pantalla sobre el sustrato. En las zonas recubiertas por las mallas de la pantalla, no se transfiere al sustrato la pasta de serigrafía. Esto permite que la pasta de serigrafía se transfiera de maneja dirigida hacia determinadas zonas del sustrato.

Al final del movimiento E, el rodillo se levanta de la pantalla. La pantalla se tensa uniformemente usando un extensor de pantalla con tensión hidráulica/neumática y dispositivo de sujeción. La tensión de la pantalla se controla por el abombamiento definido de la pantalla en una zona determinada con un peso determinado usando un calibre de

comparación. Con las máquinas de impresión neumática/hidráulica específicas, pueden establecerse la presión del rodillo (P), la velocidad de impresión (V), la distancia fuera de contacto (A) y el trayecto del rodillo (horizontal y vertical, ángulo del rodillo) con diversos grados de automatización de las etapas de trabajo para series de prueba y de producción.

5 Las pantallas de impresión utilizadas aquí normalmente constan de una tela de plástico o de alambre de acero. Es posible para el experto en la materia seleccionar telas con diferentes diámetros de alambre y anchuras de la malla, dependiendo del espesor de la capa y la anchura de la línea deseadas. Estas telas se estructuran directa o indirectamente usando materiales fotosensibles (capa de emulsión). Para la impresión de líneas extremadamente finas y en el caso de requerir alta precisión de impresiones sucesivas, puede ser ventajoso utilizar plantillas metálicas, que
10 probablemente se proporcionan directa o indirectamente con una estructura de agujeros o líneas. Si es necesario, pueden usarse dispositivos de impresión flexibles para la aplicación de la composición de grabado químico.

Para llevar a cabo el grabado químico, se prepara una pasta de grabado químico como se describe, por ejemplo, en el ejemplo 1. Usando una pasta de grabado químico de este tipo, un sustrato de NTC con un espesor de aproximadamente 300 nm puede eliminarse en 10 minutos a 120 °C después de la serigrafía. El grabado químico se
15 termina posteriormente sumergiendo el dispositivo en agua y, a continuación, enjuagando con la ayuda de pulverizador fino de agua.

Para entender mejor e ilustrar la invención, a continuación se proporcionan ejemplos que están dentro del alcance de la protección de la presente invención. Estos ejemplos también sirven para ilustrar posibles variaciones. Debido a la validez general del principio inventado descrito, sin embargo, los ejemplos no son adecuados para reducir el alcance
20 de la protección de la presente invención solo a estos.

Las temperaturas proporcionadas en los ejemplos son siempre en °C. Además, huelga decir que las cantidades añadidas de los componentes en la composición siempre se añaden hasta un total del 100 % tanto en la descripción como en los ejemplos.

La presente descripción permite al experto en la materia utilizar la invención de forma exhaustiva. Si alguna cosa no está clara, huelga decir que deberán usarse las publicaciones y la bibliografía de patentes citadas.
25

Ejemplos

El agente de grabado químico alcalino, preferiblemente hidróxido de tetrametilamonio, se mezcla con el solvente en un vaso de precipitado con un agitador magnético, se añade lentamente el espesante mientras se agita la mezcla, tras lo cual se añade la cantidad necesaria de agente de carga mientras se agita la mezcla.

30 **Ejemplo 1** (mejor modo)

5 partes de hidróxido de tetrametilamonio

1 parte de 1,4-butanodiol

1 parte de Carbopol 676

2 partes de Ceridust 3719

35 20 partes de H₂O

La composición de grabado químico preparada se serigrafía sobre la superficie de una capa polimérica que contiene NTC, que se soporta sobre una subestructura de PET flexible. El material compuesto se calienta durante 10 minutos a una temperatura de 120 °C.

En la figura 1 se muestra el perfil de grabado químico medido conseguido con una composición según el ejemplo 1 y donde la capa polimérica que contiene NTC se graba a 120 °C durante 10 minutos.
40

En la figura 2 se muestra una micrografía del resultado del grabado químico del ejemplo 1, donde una capa polimérica que contiene NTC se graba a 120 °C durante 10 min con un compuesto según el ejemplo 1. La pasta se imprime por serigrafía.

Estos resultados de grabado químico ilustran que para obtener buenos resultados, la concentración del agente de grabado químico que comprende, la cantidad de la pasta de grabado químico aplicada, el tiempo y la temperatura de grabado tienen que optimizarse para las diferentes capas y espesantes de la capa.

Ejemplo 2

- 5 3 partes de hidróxido de tetrametilamonio
- 2 partes de etanol
- 1 parte de Carbopol EZ 2
- 1 parte de Vestosint PA 2070

Ejemplo 3

- 10 6 partes de hidróxido de tetrametilamonio
- 2 partes de metanol
- 1 parte de Carbopol EZ 2
- 1 parte de Vestosint PA 2070

15 La pasta de grabado químico se imprime sobre el sustrato mediante serigrafía. Como se describe anteriormente, son posibles otras formas de imprimir la pasta de grabado químico con los métodos de impresión descritos anteriormente.

Ejemplo 4

- 40,0 g de KOH
- 59,0 g de agua DI
- 1,5 g de éter monobutílico de etilenglicol
- 20 4,0 g de carbómero

Los componentes se disuelven y mezclan y se añade el espesante mientras que se agita.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el grabado químico selectivo de una matriz polimérica que contiene nanotubos de carbono (NTC) sobre una subestructura plástica que comprende:
- 5 a) imprimir una pasta de grabado químico alcalina sobre la superficie de un material compuesto que comprende la matriz polimérica con nanotubos de carbono y el sustrato plástico,
- b) calentar y
- c) limpiar el sustrato.
- 10 2. El método según la reivindicación 1 que comprende la etapa a) imprimir una pasta de grabado químico, en el que el agente de grabado químico se selecciona a partir del grupo de hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetraetilamonio o a partir del grupo de NaOH y KOH.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, usando una pasta de grabado químico que comprende un solvente, seleccionado a partir del grupo de agua, alcoholes mono o polihídricos, como glicerol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexenol, etilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol, y éteres de los mismos, como éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol, y ésteres como acetato de [2,2,-butoxi(etoxi)]etilo, ésteres de ácido carbónico, como carbonato de propileno, cetonas, como acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 1-metil-2-pirrolidona, como tal o en mezcla, en una cantidad del 10 al 90 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 15 al 85 % en peso, en función de la cantidad total del medio.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, usando una pasta de grabado químico en el que el solvente es 1,4-butanodiol.
5. El método de la reivindicación 1, usando una pasta de grabado químico que comprende partículas de carga orgánicas o inorgánicas o mezclas de las mismas en cantidades del 0,5 al 25 % en peso, en función de la cantidad total del medio de grabado químico.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, usando una pasta de grabado químico que comprende partículas de polímero orgánicas seleccionadas a partir del grupo de poliestirenos, ácidos poliacrílicos, poliamidas, poliimidas, polimetacrilatos, melamina, uretano, benzoguanina y resinas fenólicas, resinas de silicona, celulosa micronizada, polímeros fluorados (PTFE, PVDF, entre otros) y cera micronizada como agente de carga y espesante.
7. El método de la reivindicación 1, usando una pasta de grabado químico que comprende partículas inorgánicas seleccionadas a partir del grupo de óxidos de aluminio, fluoruro de calcio, óxido de boro y cloruro de sodio como agentes de carga y espesante.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en el que la pasta de grabado químico se aplica sobre la superficie mediante serigrafía, inyección de tinta, dispersión o microinyección.
9. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el calentamiento del sustrato dura de 10 s a 15 min, preferiblemente de 30 s a 7 min, a una temperatura en el intervalo de 20 a 170 °C.
- 35 10. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el calentamiento del sustrato dura 5 minutos a 130 °C.
11. El método según las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque el sustrato tratado se enjuaga con agua DI o con un solvente; y porque la parte enjuaga se seca con aire seco o flujo de nitrógeno.
12. El método según una o más de las reivindicaciones precedentes 1 a 11, donde dicho plástico es poliuretano, PEN (naftalato de polietileno) o PET (tereftalato de polietileno).
- 40 13. El método según una o más de las reivindicaciones precedentes 1 a 11 en el que los NTC (nanotubos de carbono), que están embebidos en las capas de polímero conductor, son nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM), fullerenos (C₆₀) o grafenos.

5 14. El método según una o más de las reivindicaciones precedentes 1 a 11 donde el polímero conductor se selecciona a partir del grupo de poli(3-octiltiofeno) (P3OT), polímero de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3,4-etilendioxitiofeno) u otros derivados de politiofeno y polianilinas, o es una combinación de polímeros como poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctilo)1,4-fenilvinileno] (MDMO-PPV) / 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil[6,6]C₆₁ (PCBM); polímero poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT)/(PCBM) y poli(3,4-etilen-dioxitiofeno)/poli(sulfonato de estireno) (PEDOT/PSS).

15. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la resolución de las líneas, puntos o estructuras impresas es de al menos 500 μm.

Figura 1

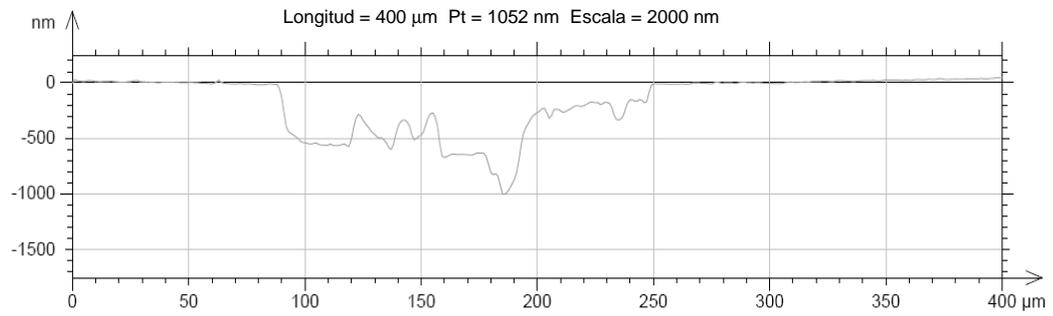


Figura 2

