(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/83391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C03C 15/00, C09K 13/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03317

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. März 2001 (23.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 20 817.7 28. April 2000 (28.04.2000) DE
101 01 926.2 16. Januar 2001 (16.01.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KLEIN, Sylke** [DE/DE]; Auf dem Wingert 8, 64380 Rossdorf (DE). **HEIDER, Lilia** [GB/DE]; Lagerstrasse 37A, 64560 Riedstadt (DE). **ZIELINSKI, Claudia** [DE/DE]; Stormstrasse 15, 64291 Darmstadt (DE). **KÜBELBECK, Armin** [DE/DE]; Augartenstrasse 45, 64625 Bensheim (DE). **STOCKUM, Werner** [DE/DE]; Waldstrasse 59, 64354 Reinheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/83391 A1

(54) **Title:** ETCHING PASTES FOR INORGANIC SURFACES

(54) **Bezeichnung:** ÄTZPASTEN FÜR ANORGANISCHE OBERFLÄCHEN

(57) **Abstract:** The invention relates to novel etching media in the form of printable, homogenous, particle-free etching pastes with non-Newtonian flow properties for the etching of inorganic surfaces, in particular, of glasses, preferably on silicon oxide and silicon nitride based glass and other silicon oxide and silicon nitride based systems and layers thereof. The invention further relates to the use of said etching media.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fliessverhalten zum Ätzen von anorganischen Oberflächen, insbesondere von Gläsern, vorzugsweise auf Siliziumoxid und Siliziumnitrid basierendem Glas und anderen auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid basierenden Systemen und deren Schichten, sowie die Verwendung dieser Ätzmedien.

Ätzpasten für anorganische Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten zum Ätzen von anorganischen, glasartigen amorphen oder kristallinen Oberflächen, insbesondere von Gläsern oder Keramiken, vorzugsweise auf SiO_2– oder Siliziumnitrid-basierenden Systemen, sowie die Verwendung dieser Ätzmedien.

Unter anorganischen Oberflächen werden oxidische und nitridhaltige Verbindungen des Siliziums verstanden, insbesondere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-Oberflächen.

Definition von Glas:

An sich wird unter Glas eine einheitliche Masse z.B. Quarzglas, Fensterglas, Borosilikatglas, als auch dünne Schichten dieser Materialien verstanden, die auf anderen Substraten (z.B. Keramiken, Metallblechen, Siliziumwafer) durch verschiedene, dem Fachmann bekannten Verfahren (CVD, PVD, Spin-on, thermische Oxidation u. a.) erzeugt werden.

Im folgenden werden unter Gläsern Siliziumoxid- und Siliziumnitrid - enthaltende Materialien verstanden, die ohne Auskristallisation der Glaskomponenten im festen amorphen Aggregatzustand vorliegen und in der Mikrostruktur aufgrund fehlender Fernordnung einen hohen Fehlordnungsgrad aufweisen.

Es werden neben dem reinen SiO_2-Glas (Quarzglas) alle Gläser erfasst (z.B. dotierte Gläser wie Borosilikat-, Phosphorsilikat-, Borophosphorsilikatgläser, Farb-, Milch-, Kristallgläser, optische Gläser), die SiO_2 und andere Komponenten enthalten, insbesondere Elemente wie z.B. Kalzium, Natrium, Aluminium, Blei, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Bor, Berylium, Phosphor, Gallium, Arsen, Antimon, Lanthan, Zink, Thorium, Kupfer, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Vanadium, Titan, Gold, Platin, Palladium, Silber, Cerium, Cäsium, Niob, Tantal, Zirkonium, Neodym, Praseodym, welche in Form von Oxiden, Karbonaten, Nitraten, Phosphaten, Sulfaten und/oder Halogeniden in den Gläsern auftreten oder als Dotierungselemente in den Gläsern fungieren. Dotierte Gläser sind z. B. Borosilikat-, Phosphorsili-

kat-, Borophosphorsilikatgläser, Farb-, Milch-, Kristallgläser und optische Gläser.
Das Siliziumnitrid kann ebenfalls andere Elemente, wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Phosphor, Arsen, oder Antimon enthalten.

Definition von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen:

Als Siliziumoxid-basierende Systeme werden im folgenden alle kristallinen Systeme definiert, die nicht unter die oben gegebene Definition der amorphen SiO_2-Gläser fallen und auf Siliziumdioxid basieren, das können insbesondere die Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte sein– allgemein vom Fachmann als Silikate bezeichnet – sowie Quarz und Glaskeramiken.

Weiterhin werden andere auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme, insbesondere die Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte mit erfasst. Es werden neben dem reinen SiO_2 (Quarz, Tridymit, Cristobalit) alle SiO_2-basierende Systeme erfasst, die aus SiO_2 bzw. aus „diskreten" und/oder verknüpften $[SiO_4]$-Tetraedern aufgebaut sind wie z.B. Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht-, Gerüstsilikate und andere Komponenten enthalten, insbesondere Elemente/Komponenten wie z.B. Kalzium, Natrium, Aluminium, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Berylium, Scandium, Mangan, Eisen, Titan, Zirkonium, Zink, Cerium, Yttrium, Sauerstoff, Hydroxylgruppen, Halogenide.

Als Siliziumnitrid-basierende Systeme werden im folgenden alle kristallinen und teilkristallinen (meist als mikrokristallin bezeichneten) Systeme definiert, die nicht unter die oben gegebene Definition der amorphen Siliziumnitrid-Gläser/-Schichten fallen. Dazu zählen das Si_3N_4 in seinen Modifikationen α-Si_3N_4 und β-Si_3N_4 und alle kristallinen und teilkristallinen SiN_x-, SiN_x:H Schichten. Das kristalline Siliziumnitrid kann andere Elemente wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Phosphor, Arsen, Antimon enthalten.

1. Ätzen von Strukturen auf Glas

Durch Anwendung von Ätzmitteln, d.h. von chemisch aggressiven Verbindungen kommt es zur Auflösung des, dem Angriff des Ätzmittels ausgesetz-

ten Materials. Dabei wird nicht nur die erste Schicht der Angriffsfläche, sondern – von der Angriffsfläche aus betrachtet – werden auch tiefer liegende Schichten angegriffen und abgetragen.

2. Ätzen von Strukturen auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid –basieren-den Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen

Nach dem heutigen Stand der Technik können beliebige Strukturen selektiv in Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierende Systeme bzw. deren Oberflächen und deren Schichten variabler Dicke direkt durch lasergestützte Ätzverfahren oder nach erfolgter Maskierung nasschemisch [1, 2] bzw. durch Trockenätzverfahren geätzt werden. [3]

Bei den lasergestützten Ätzverfahren rastert der Laserstrahl das gesamte Ätzmuster Punkt für Punkt auf dem Glas ab, was neben einem hohen Präzisionsgrad auch einen beträchtlichen Justier- und Zeitaufwand erfordert.

Die nasschemischen und Trockenätzverfahren beinhalten materialintensive, zeit- und kostenaufwendige Prozessschritte:

A. Maskierung der nicht zu ätzenden Bereiche, z.B. durch:

- Fotolithografie: Herstellung eines Negativs oder Positivs der Ätzstruktur (abhängig vom Lack), Belackung der Substratoberfläche (z. B. durch Schleuderbelackung mit einem flüssigen Fotolack), Trocknen des Fotolacks, Belichtung der belackten Substratoberfläche, Entwicklung, Spülen, ggf. Trocknen

B. Ätzen der Strukturen durch:

- Tauchverfahren (z.B. Nassätzen in Nasschemiebänken): Eintauchen der Substrate in das Ätzbad, Ätzvorgang, mehrfaches Spülen in H_2O-Kaskadenspülbecken, Trocknen

- Spin-on oder Sprühverfahren: Die Ätzlösung wird auf ein drehendes Substrat aufgebracht, der Ätzvorgang kann ohne/mit Energieeintrag (z.B. IR- oder UV-Bestrahlung) erfolgen, danach folgen Spülen und Trocknen

- Trockenätzverfahren wie z.B. Plasmaätzen in teuren Vakuumanlagen oder Ätzen mit reaktiven Gasen in Durchflussreaktoren

[1] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1
[2]J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1
[3] M. Köhler „Ätzverfahren für die Mikrotechnik", Wiley VCH 1983.

3. Ganzflächiges Ätzen von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Systemen

Um Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten variabler Dicke ganzflächig bis in eine bestimmte Tiefe zu ätzen, werden vorwiegend Nassätzverfahren genutzt. Die Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten variabler Dicke werden in Ätzbäder, die meist die giftige und stark ätzende Flusssäure bzw. andere Mineralsäure als Ätzkomponente enthalten, getaucht.

Die Nachteile der beschriebenen Ätzverfahren liegen in den zeit-, material-, kostenintensiven und in teilweise technologisch und sicherheitstechnisch aufwendigen und diskontinuierlich durchgeführten Prozessschritten begründet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein in einem mit hohen möglichen Durchsätzen, technologisch einfachen Ätzverfahren für anorganische Oberflächen, insbesondere für Glas und andere auf Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-basierenden –Systeme, und deren Schichten mit variabler Dicke einsetzbares Ätzmedium zur Verfügung zu stellen, wodurch dieses einfache Ätzverfahren sich im Vergleich zu den üblichen Nass- und Trockenätzverfahren in der flüssigen bzw. Gasphase wesentlich kostengünstiger gestaltet.

Gegenstand der Erfindung sind somit druckfähige, homogene, partikelfreie Ätzpasten, die ein vorteilhaftes, nichtnewtonsches Fließverhalten aufweisen und deren Verwendung zum Ätzen von anorganischen Oberflächen, insbe-

sondere von Oberflächen von auf Siliziumoxid und Siliziumnitrid basierenden Gläsern und anderer auf Siliziumoxid und Siliziumnitrid basierenden Systeme und ihrer Schichten variabler Dicke.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser homogenen, partikelfreien Ätzpasten, die ein nichtnewtonsches Fließverhalten aufweisen, in - im Vergleich zu den üblichen Nass- und Trockenätzverfahren in der flüssigen bzw. Gasphase - kostengünstigeren, für hohe Durchsätze geeignete, kontinuierlich durchführbare, sowie technologisch einfachen Druck-/Ätzverfahren für Glas und für andere auf Siliziumdioxid und Siliziumnitrid basierende Systemen.

Die Herstellung, Formgebung und Nachbehandlung wie z.B. Schleifen, Polieren, Läppen, Wärmebehandlung der SiO_2-basierenden Systeme sind – wie bei den Gläsern – für die erfindungsgemäß beschriebene Verwendung von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten unerheblich.

Die Erfindung bezieht sich sowohl auf das Ätzen von SiO_2- oder Siliziumnitrid- beschichteten Substraten als einheitliche massive nichtporöse und poröse Festkörper (z.B. Glaskörner, -pulver, Flach-, Hohl-, Spiegel-, Sinterglas), gewonnen z.B. aus Glasschmelzen, als auch auf das Ätzen von nichtporösen und porösen Glasschichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten (z.B. Keramiken, Metallblechen, Siliziumwafer) durch verschiedene, dem Fachmann bekannten Verfahren (z.B. CVD, PVD, Spin-on von Si-haltigen Precursoren, thermische Oxidation...) erzeugt wurden.

Die Ätzpasten werden in einem einzigen Verfahrensschritt auf die zu ätzende Substratoberfläche aufgebracht. Die zu ätzende Oberfläche kann dabei eine Fläche oder Teilfläche an einem homogenen massiven porösen oder nichtporösen Körper aus Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid- basierendem Glas und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierenden Systemen sein, (z.B. die Oberfläche einer Siliziumoxid-Glasscheibe) und/oder eine Fläche oder Teilfläche an einer porösen und nichtporösen Schicht aus Glas und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierenden Systemen auf einem Trägermaterial sein.

Ein für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Substratoberfläche geeignetes Verfahren mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz nutzt die Drucktechnik. Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind dem Fachmann bekannte Druckverfahren. Ein manuelles Auftragen ist ebenfalls möglich.

In Abhängigkeit von der Sieb-, Schablonen-, Klischee-, Stempelgestaltung bzw. Patronenansteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten ganzflächig bzw. gemäß der Ätzstrukturvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist. Sämtliche Maskierungs- und Lithografieschritte wie unter A) beschrieben entfallen. Der Ätzvorgang kann mit oder ohne Energieeintrag, z.B. in Form von Wärmestrahlung (mit IR-Strahler) stattfinden. Nach erfolgter Ätzung werden die druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten von der geätzten Fläche mit einem geeigneten Lösungsmittel abgespült und/oder ausgebrannt.

Durch Variation folgender Größen lassen sich die Ätztiefe in Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Gläsern bzw. anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Systemen und deren Schichten variabler Dicke, und beim selektiven Strukturätzen zusätzlich die Kantenschärfe der Ätzstrukturen einstellen:

- Konzentration und Zusammensetzung der Ätzkomponenten
- Konzentration und Zusammensetzung der eingesetzten Lösungsmittel
- Konzentration und Zusammensetzung der Verdickersysteme
- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Säuren
- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler
- Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten

- Ätzdauer mit oder ohne Energieeintrag in die mit der jeweiligen Ätzpaste bedruckten anorganischen Oberfläche und deren Schichten und
- Energieeintrag in das mit der Ätzpaste bedruckte System.

Die Ätzdauer kann je nach Anwendungszweck, gewünschter Ätztiefe und/oder Kantenschärfe der Ätzstrukturen zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten betragen. Im allgemeinen wird eine Ätzdauer zwischen 1 – 15 min eingestellt.

Die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten sind – im Vergleich mit flüssigen, gelösten bzw. gasförmigen Ätzmitteln wie anorganische Mineralsäuren der Gruppe Flusssäure, Fluoride, HF-Gas, und SF_6 – vorteilhafter Weise wesentlich einfacher, sicherer und ätzmittelsparender zu handhaben.

Die erfindungsgemäßen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten setzen sich zusammen aus:

a. einer ätzenden Komponente für Glas und für andere auf SiO_2 - basierenden Systeme und deren Schichten

b. Lösungsmittel

c. Verdickungsmittel

d. gegebenenfalls organischer(n) und/oder anorganischer(n) Säure(n)

e. gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

Die Ätzwirkung der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten auf Oberflächen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid basierender Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierender Systeme beruht auf dem Einsatz von Lösungen Fluorid-haltiger Komponenten mit oder ohne Säurezusatz, insbesondere Lösungen von Fluoriden, Bifluoriden, Tetrafluoroboraten wie z.B. Ammonium-, Alkali-, Antimonfluoride, Ammonium-, Alkali-, Kalziumbifluoride, alkylierte Ammonium-, Kaliumtetrafluoroborate sowie deren Mischungen.

Diese Ätzkomponenten sind in den Ätzpasten bereits bei Temperaturen im Bereich von 15 - 50 °C , insbesondere bei Raumtemperatur, wirksam und/oder werden durch Energieeintrag beispielsweise durch Wärmestrahlung durch IR-Strahler (bis ca. 300 °C), UV- oder Laser-Strahlung aktiviert.

Der Anteil der eingesetzten Ätzkomponenten liegt in einem Konzentrationsbereich von 2-20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 – 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

Das Lösungsmittel kann den Hauptbestandteil der Ätzpaste bilden. Der Anteil kann im Bereich von 10 - 90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 15 – 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste liegen.

Geeignete Lösungsmittel können anorganische und/oder organische Lösungsmittel oder Mischungen derselben sein. Geeignete Lösungsmittel, welche rein oder in entsprechenden Gemischen einsetzbar sind, können je nach Verwendungszweck sein:

- Wasser
- einfache oder mehrwertige Alkohole, wie z.B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5 Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische
- Ketone wie z. B. Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon oder 1-Methyl-2-pyrrolidon
- Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether oder Dipropylenglykolmonomethylether
- Carbonsäureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat
- Ester der Kohlensäure wie Propylencarbonat
- anorganische Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder organische Säuren, die eine Alkylrest-Kettenlänge von n = 1 - 10 aufweisen, oder deren Gemische. Der Alkylrest kann sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Insbesondere sind orga-

nische Carbon-, Hydroxycarbon- und Dicarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure o.a. geeignet.

Diese Lösungsmittel oder deren Gemische sind u. a. auch geeignet, nach erfolgter Ätzung das Ätzmedium wieder zu entfernen und gegebenenfalls die geätzte Oberfläche zu reinigen.

Die Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten wird durch netzwerkbildende, in der flüssigen Phase quellende Verdickungsmittel erzielt und lässt sich je nach gewünschtem Einsatzgebiet variieren. Die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten umfassen alle Ätzpasten, die keine Konstanz der Viskosität von der Scherrate aufweisen, insbesondere Ätzpasten mit scherverdünnender Wirkung. Das durch Verdickungsmittel erzeugte Netzwerk bricht unter Scherbelastung zusammen. Die Wiederherstellung des Netzwerkes kann ohne Zeitverzögerung (strukturviskose Ätzpasten mit plastischem bzw. pseudoplastischem Fließverhalten) bzw. mit Zeitverzögerung (Ätzpasten mit thixotropem Fließverhalten) erfolgen.

Die druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten sind mit Verdickungsmittelzusatz völlig homogen. Es kommen keine partikulären Verdicker wie z.B. partikuläre Silikon- oder Acrylharze zum Einsatz.

Mögliche Verdickungsmittel sind Polymere, basierend auf folgenden Monomereinheiten:

- Glukoseeinheiten
  - β-glucosidisch verknüpft, d.h. Cellulose und/oder Cellulosederivate wie Celluloseether, insbesondere Ethyl- (z.B. Aqualon® EC), Hydroxylpropyl- (z.B. Klucel®), Hydroxylethylcellulose (z.B. Natrosol®), und Salze des Glykolsäureethers der Cellulose, insbesondere Natrium-Carboxymethylhydroxyl-ethylcellulose (z.B. Na-CMHEC)
  - α-glucosidisch verknüpft, d.h. Stärke und/oder Stärkderivate wie oxidierte Stärke, insbesondere Natriumcarboxymethylstärke (vivastar®

P0100 bzw. vivastar® P5000) und Stärkeether, insbesondere Anionisches Heteropolysaccharide (Deuteron® VT819 bzw. Deuteron® XG)

- funktionalisierte Methacrylateinheiten, insbesondere Kationisches Methacrylat/ Methacrylamid wie Borchigel® A PK
- funktionalisierte Vinyleinheiten d.h.
  - Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Hydrolysegrad, insbesondere Mowiol® 47-88 (teilhydrolysiert, d.h. Vinylacetat- und Vinylalkoholeinheiten) bzw. Mowiol® 56-98 (vollhydrolysiert)
  - Polyvinylpyrolidone (PVP), insbesondere PVP K-90 bzw. PVP K-120

Die Verdicker können einzeln oder in Kombinationen mit anderen Verdickern eingesetzt werden.

Der Anteil der Verdickungsmittel, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und grundsätzlich zur Bildung einer druckfähigen Pastee erforderlich ist, liegt im Bereich von 0,5 - 25 Gew.-%, bevorzugt 3 – 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

Wie bereits beschrieben, sind auch die erfindungsgemäßen Ätzpasten mit Verdickungsmittelzusatz völlig homogen. Sie enthalten keine partikulären Verdicker wie z.B. partikuläre Silikon- oder Acrylharze.

Organische und anorganische Säuren, deren pK_S-Wert zwischen 0-5 liegen, können den erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten hinzugefügt sein. Anorganische Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure als auch organische Säuren, die eine Alkylrest-Kettenlänge von n=1-10 aufweisen, verbessern die Ätzwirkung der druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten. Der Alkylrest der organischen Säuren kann sowohl geradkettig als auch verzweigt sein, insbesondere sind organische Carbon-, Hydroxycarbon- und Dicarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure oder andere geeignet. Der Anteil der Säure/n kann im Bereich von 0 - 80 Gew % bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste liegen.

Additive mit für den gewünschten Zweck vorteilhaften Eigenschaften sind
Entschäumer, wie z. B. das unter dem Handelsnamen erhältliche TEGO® Foamex N,
Thixotropiermittel, wie BYK® 410, Borchigel® Thixo2,
Verlaufsmittel, wie TEGO® Glide ZG 400,
Entlüfter, wie TEGO® Airex 985 und
Haftvermittler, wie Bayowet® FT 929.
Diese können die Druckfähigkeit der Ätzpaste positiv beeinflussen. Der Anteil der Additive liegt im Bereich von 0 - 5 Gew % bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Ätzpasten finden sich z. B. in der

- Solarzellenindustrie (Photovoltaik-Bauelemente wie Solarzellen, Photodioden)
- Halbleiterindustrie
- Glasindustrie
- Hochleistungselektronik

Die erfindungsgemäßen neuen, druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten können insbesondere überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Ätzung von Oberflächen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierender Gläsern und anderer auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierenden Systemen sowie deren Schichten gewünscht wird.

So können ganze Flächen aber auch selektiv einzelne Strukturen in einheitliche massive nichtporöse und poröse Gläser und andere einheitliche massive nichtporöse und poröse Siliziumoxid- und Siliziumnitrid -basierende Systeme bis in die gewünschte Tiefe geätzt werden, d.h. der Ätzvorgang kann alle Bereiche zwischen dem mikrostrukturellen Aufrauhen (noch durchsichtige Gläser mit Lichtstreueffekt) über frosting-/Mattierungseffekte bis zum Ätzen tiefer Ätzstrukturen (z.B. Markierungen, Ornamente/Muster) umfassen. Anwendungsgebiete sind z.B.:

- die Herstellung von Sichtfenstern für Armaturen, Messgeräte aller Art
- die Herstellung von Glasträgern für Außenanwendungen (z.B. für Solarzellen und Wärmekollektoren)
- angeätzte Glasflächen im medizinischen und Sanitärbereich, sowie für dekorative Zwecke, einschließlich künstlerischer und architektonischer Anwendungen
- angeätzte Glasbehältnisse für Kosmetikartikel, Lebensmittel, Getränke
- gezieltes Anätzen von Gläsern und anderer Siliziumoxid-basierender Systeme für Markierungs-, Kennzeichnungszwecke, z.B. für Markierung/Kennzeichnung von Behälter-, Flachglas
- gezieltes Anätzen von Gläsern und anderer Siliziumoxid-basierender Systeme für mineralogische, geologische und mikrostrukturelle Untersuchungen

Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind geeignete Techniken, die Ätzpasten wie gewünscht aufzutragen. Generell ist neben den genannten Druckverfahren auch ein manuelles Auftragen (z. B. Pinsel) möglich.

Neben der industriellen Anwendung sind die Ätzpasten auch für den Heimwerker- und Hobbybedarf geeignet.

Die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten können überall dort eingesetzt werden, wo Schichten von Gläsern und anderen Siliziumoxid-basierenden sowie von Siliziumnitrid-basierenden Systemen variabler Dicke ganzflächig und/oder strukturiert geätzt werden sollen. Anwendungsgebiete sind z.B.:

- sämtliche Ätzschritte an Schichten von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen, die zur Herstellung von Photovoltaik-

Bauelementen wie Solarzellen, Photodioden und dgl. führen, insbesondere sind dieses

a) das Entfernen von Siliziumoxid-/dotiertem Siliziumoxid- (z.B. Phosphorglas nach der n-Dotierung der Solarzelle) und Siliziumnitridschichten

b) das selektive Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid zur Erzeugung doppelstufiger selektiver Emitter (nach Öffnen nochmalige Dotierung zur Erzeugung von n^{++}-Schichten) und/oder lokaler p^{+}- Back-Surface-Fields (BSF)

c) Kantenätzung von Siliziumoxid- und/oder Siliziumnitrid- beschichteten Solarzellenscheiben

- sämtliche Ätzschritte an Schichten von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Systemen, die zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Schaltkreisen führen und das Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid erfordern

- sämtliche Ätzschritte an Schichten von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierenden Systemen, die zur Herstellung von Bauelementen in der Hochleistungselektronik führen

Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind geeignete Techniken, die Ätzpasten wie gewünscht aufzutragen. Generell ist neben den genannten Druckverfahren auch ein manuelles Auftragen möglich.

Neben der industriellen Anwendung sind die Ätzpasten auch für den Heimwerker- und Hobbybedarf geeignet.

Beispiele

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereiches der vorliegenden Erfindung liegen, jedoch nicht geeignet sind, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

21 g Ethylenglycolmonobutylether
39 g 35%ige NH_4HF_2 - Lösung
30 g Ameisensäure (98-100% ig)
10 g PVP K-120

Ethylenglycolmonobutylether und Ameisensäure werden in einem PE-Becher vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine wässrige 35 % ige NH_4HF_2-Lösung hinzugegeben. Dann erfolgt die sukzessive Zugabe von PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min). Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid- Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 120 nm/min. Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer mittels PE-CVD erzeugten Siliziumnitrid–Schicht (Brechungsindex von n=1,98) beträgt bei ganzflächiger Ätzung 70 nm/min.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z.B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 2

22 g Triethylenglycolmonomethylether
43 g 35%ige NH_4HF_2 - Lösung
20 g deionisiertes Wasser
12 g PVP K-120

Triethylenglycolmonomethylether wird vorgelegt und wie in Beispiel 1 mit allen flüssigen Komponenten unter Rühren versetzt. Zum Schluss wird das Verdickungsmittel PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min) sukzessiv eingetragen. Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Gläser und andere SiO_2 – und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid- Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 106 nm/min.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z.B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 3

12 g festes NH_4HF_2
142 g Milchsäure
10 g Ethylcellulose
36 g Ethylenglycolmonobutylether

Die Ethylcellulose wird im vorgelegten Ethylenglycolmonobutylether bei 40°C im Wasserbad sukzessiv eingerührt. Das feste NH_4HF_2 wird ebenfalls unter Rühren in der Milchsäure gelöst und anschließend zu der Ethylcellulose-

Stammpaste zugegeben. Beides zusammen wird noch 2h bei 600 U/min gerührt.

Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid- Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 23 nm/min.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z.B. mit Aceton oder Butylacetat vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 4

15 g	Ethylenglycolmonobutylether
15 g	Triethylenglycolmonomethylether
29 g	Propylencarbonat
72 g	Ameisensäure
46 g	35%ige NH_4HF_2 - Lösung
24 g	PVP K-90

Das Lösungsmittelgemisch und die Ameisensäure werden in einem PE-Becher vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine wässrige 35 % ige NH_4HF_2-Lösung hinzugegeben. Dann erfolgt die sukzessive Zugabe von PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min). Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid- basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit

und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid- Schicht beträgt bei selektiver Ätzung von ca. 80 µm breiten Strukturen 67 nm/min. Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer mittels PE-CVD erzeugten Siliziumnitrid– Schicht beträgt bei selektiver Ätzung von ca. 100 µm breiten Strukturen und einer Ätztemperatur von 40 °C 35 nm/min.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z.B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Druckfähiges, homogenes, partikelfreies Ätzmedium mit nichtnewtonschen Fließverhalten zum Ätzen von anorganischen, glasartigen oder kristallinen Oberflächen.

2. Druckfähiges Ätzmedium gemäß Anspruch 1 für Oberflächen von Gläsern, ausgewählt aus der Gruppe der Gläser basierend auf Siliziumoxid und der Gläser basierend auf Siliziumnitrid.

3. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 und 2, für Oberflächen von Gläsern, welche Elemente ausgewählt aus der Gruppe Kalzium, Natrium, Aluminium, Blei, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Bor, Beryllium, Phosphor, Gallium, Arsen, Antimon, Lanthan,Scandium, Zink, Thorium, Kupfer, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Vanadium, Titan, Gold, Platin, Palladium, Silber, Cerium, Cäsium, Niob, Tantal, Zirkonium, Yttrium, Neodym und Praseodym enthält.

4. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ätzpaste mit nichtnewtonschem Fließverhalten ist.

5. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, dass es eine homogene partikelfreie Ätzpaste ist, welche
   a) mindestens eine ätzende Komponente für anorganische Oberflächen,
   b) Lösungsmittel
   c) Verdickungsmittel und
   d) gegebenenfalls organische und/oder anorganische Säure
      sowie gegebenenfalls
   e) Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel,
      Entlüfter, Haftvermittler
   enthält, bereits bei Temperaturen von 15 bis 50 °C wirksam ist oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktiviert wird.

6. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als ätzende Komponente mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Fluoride, Bifluoride und der Tetrafluoroborate und gegebenenfalls mindestens eine anorganische und /oder organische Säure ent-

hält, wobei die ätzende(n) Komponente(n) in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge vorliegt.

7. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als ätzende Komponente
mindestens eine Fluorverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Alkali-, Antimonfluoride, Ammonium-, Alkali-, Kalziumbifluoride, der alkylierten Ammonium- und der Kaliumtetrafluoroborate
und
gegebenenfalls mindestens eine anorganische Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure
und/oder gegebenenfalls
mindestens eine organische Säure, welche einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 – 10 C-Atomen aufweisen kann, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylcarbonsäuren, der Hydroxycarbonsäuren und der Dicarbonsäuren
enthält.

8. Ätzmedium gemäß Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass es eine organische Säure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure enthält.

9. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der organischen und/oder anorganischen Säuren in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 80 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums liegt, wobei die hinzugefügten Säuren jeweils einen pK_s-Wert zwischen 0 bis 5 besitzen.

10. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsmittel Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, 1.2 Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexenol, Ethylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol, sowie deren Ether wie, Ethylenglycol-monobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether und Dipropylenglykolmonomethylether und Ester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, Ester der

Kohlensäure wie Propylencarbonat, Ketone, wie Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon und 1-Methyl-2-pyrrolidon, als solche oder im Gemisch in einer Menge von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums enthält.

11. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums als Verdickungsmittel Cellulose/Cellulosederivate, Stärke/Stärkderivate und/oder Polymere auf der Basis von Acrylat oder funktionalisierten Vinyleinheiten enthält.

12. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Additive, ausgewählt aus der gruppe Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler, enthält.

13. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 – 12 in einem Ätzverfahren, indem es auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird und nach einer Einwirkzeit von 1 - 15 min wieder entfernt wird.

14. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik, Mineralogie oder Glasindustrie, sowie zur Herstellung von Photodioden, von Sichtfenstern für Amaturen oder Messgeräten, von Glasträgern für Aussenanwendungen, zur Herstellung von geätzten Glasflächen im medizinischen , dekorativen und Sanitärbereich, zur Herstellung von geätzten Glasbehältnissen für Kosmetikartikeln, Lebensmitteln und Getränken, zur Herstellung von Markierungen oder Kennzeichnungen auf Behältern und in der Flachglasherstellung.

15. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 in Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- und manuellen Druckverfahren.

16. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Glasträgern für Solarzellen oder für Wärmekollektoren.

17. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zum Ätzen
von SiO_2- oder Siliziumnitrid-haltigen Gläsern als einheitliche massive nichtporöse und poröse Festkörper
oder
von entsprechenden nichtporösen und porösen Glasschichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten erzeugt worden sind.

18. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 – 12 zum Ätzen von einheitlichen, massiven, nichtporösen oder porösen Gläsern, basierend auf Silziumoxid- oder –nitrid-Systemen sowie von Schichten variabler Dicke solcher Systeme.

19. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zum Entfernen von Siliziumoxid-/dotierten Siliziumoxid- und Siliziumnitridschichten, zum selektiven Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid zur Erzeugung doppelstufiger selektiver Emitter und/oder lokaler p^+-Back-Surface-Fields und zum Kantenätzen von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-beschichteten Solarzellen.

20. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Öffnung von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid im Herstellungsprozess von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkeisen.

21. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Öffnung von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid im Herstellungsprozess von Bauelementen für die Hochleistungselektronik

22. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 für mineralogische, geologische und mikrostrukturelle Untersuchungen.

23. Verfahren zum Ätzen von anorganischen, glasartigen, kristallinen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 – 12 auf ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen aufgetragen wird, an denen eine Ätzung erwünscht ist und nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült oder im Ofen abgebrannt wird

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium nach erfolgter Ätzung mit Wasser abgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 01/03317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C15/00 C09K13/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 921 626 A (RHODENBAUGH THOMAS A) 1 May 1990 (1990-05-01) abstract column 1, line 27 - line 55 column 2, line 9 - line 12 ---	1-7,9, 10, 12-14, 17-21, 23,24
X	WO 98 30652 A (HENKEL CORP ;BELECK SCOTT J (US)) 16 July 1998 (1998-07-16) abstract page 3, line 7 - line 31 table 1 --- -/--	1,4-7,9, 10,12, 13,15, 23,24

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 August 2001	17/08/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ›nal Application No
PCT/EP 01/03317

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 229 915 A (SCHERING AG) 29 July 1987 (1987-07-29) abstract column 2, line 8 - line 45 examples ---	1,4,5, 9-14, 19-21, 23,24
P,X	WO 00 40518 A (ALLIED SIGNAL INC) 13 July 2000 (2000-07-13) abstract page 1, line 1 - line 14 page 2, line 8 -page 4, line 13 page 5, line 11 - line 14 ---	1-6, 9-15, 17-21, 23,24
A	DD 153 360 A (SOBOLEV EVGENIJ V;TICHOMIROVA NEONILA E; SCHICHT HEINZ; KRUEGER MANFRE) 6 January 1982 (1982-01-06) abstract page 4; examples ---	1-24
A	US 4 578 407 A (AMABILE ROBERT N ET AL) 25 March 1986 (1986-03-25) abstract column 2, line 20 - line 59 examples I,III ---	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 313 (C-1212), 15 June 1994 (1994-06-15) & JP 06 065544 A (HITACHI CHEM CO LTD), 8 March 1994 (1994-03-08) abstract -----	1,4,5,9, 10,12, 13,23,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

'ormation on patent family members

Inte [illegible]nal Application No
PC[illegible]/EP 01/03317

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4921626	A	01-05-1990	NONE		
WO 9830652	A	16-07-1998	CA	2248568 A	16-07-1998
EP 0229915	A	29-07-1987	DE	3601834 A	23-07-1987
			CN	87100186 A	12-08-1987
			DE	3677177 D	28-02-1991
			JP	7055872 B	14-06-1995
			JP	62176975 A	03-08-1987
WO 0040518	A	13-07-2000	NONE		
DD 153360	A	06-01-1982	NONE		
US 4578407	A	25-03-1986	AU	556290 B	30-10-1986
			AU	1122383 A	06-10-1983
			CA	1221783 A	12-05-1987
			DE	3366180 D	23-10-1986
			DK	87583 A	01-10-1983
			EP	0091194 A	12-10-1983
			JP	58180562 A	22-10-1983
			NO	830788 A	03-10-1983
JP 06065544	A	08-03-1994	JP	2890988 B	17-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03317

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C15/00 C09K13/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 921 626 A (RHODENBAUGH THOMAS A) 1. Mai 1990 (1990-05-01) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 27 - Zeile 55 Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 12 ---	1-7,9, 10, 12-14, 17-21, 23,24
X	WO 98 30652 A (HENKEL CORP ;BELECK SCOTT J (US)) 16. Juli 1998 (1998-07-16) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 7 - Zeile 31 Tabelle 1 --- -/--	1,4-7,9, 10,12, 13,15, 23,24

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. August 2001	17/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grenette, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03317

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 229 915 A (SCHERING AG) 29. Juli 1987 (1987-07-29) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 45 Beispiele ---	1,4,5, 9-14, 19-21, 23,24
P,X	WO 00 40518 A (ALLIED SIGNAL INC) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 1 - Zeile 14 Seite 2, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 13 Seite 5, Zeile 11 - Zeile 14 ---	1-6, 9-15, 17-21, 23,24
A	DD 153 360 A (SOBOLEV EVGENIJ V;TICHOMIROVA NEONILA E; SCHICHT HEINZ; KRUEGER MANFRE) 6. Januar 1982 (1982-01-06) Zusammenfassung Seite 4; Beispiele ---	1-24
A	US 4 578 407 A (AMABILE ROBERT N ET AL) 25. März 1986 (1986-03-25) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 59 Beispiele I,III ---	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 313 (C-1212), 15. Juni 1994 (1994-06-15) & JP 06 065544 A (HITACHI CHEM CO LTD), 8. März 1994 (1994-03-08) Zusammenfassung -----	1,4,5,9, 10,12, 13,23,24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu die zur selben Patentfamilie gehören

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03317

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4921626	A	01-05-1990	KEINE		
WO 9830652	A	16-07-1998	CA	2248568 A	16-07-1998
EP 0229915	A	29-07-1987	DE	3601834 A	23-07-1987
			CN	87100186 A	12-08-1987
			DE	3677177 D	28-02-1991
			JP	7055872 B	14-06-1995
			JP	62176975 A	03-08-1987
WO 0040518	A	13-07-2000	KEINE		
DD 153360	A	06-01-1982	KEINE		
US 4578407	A	25-03-1986	AU	556290 B	30-10-1986
			AU	1122383 A	06-10-1983
			CA	1221783 A	12-05-1987
			DE	3366180 D	23-10-1986
			DK	87583 A	01-10-1983
			EP	0091194 A	12-10-1983
			JP	58180562 A	22-10-1983
			NO	830788 A	03-10-1983
JP 06065544	A	08-03-1994	JP	2890988 B	17-05-1999