

(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  
29. Dezember 2010 (29.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/149579 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**H05K 3/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058612

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juni 2010 (18.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09163346.1 22. Juni 2009 (22.06.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEINE JÄGER,  
Frank** [DE/DE]; Birkental 25, 67098 Bad Dürkheim  
(DE). **HERMES, Stephan** [DE/DE]; Kaiserslauterer Str.  
233, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: **JACOBI, Markus**; Isenbruck Bösl Hörschler  
LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163  
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A STRUCTURED METAL COATING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER STRUKTURIERTEN METALLISCHEN BESCHICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a structured electrically conductive coating on a substrate, wherein at first a monolayer or oligolayer of a surface-hydrophobizing substance is applied onto a surface of the substrate, and subsequently a substance containing electrically conductive particle is applied to the substrate in accordance with a predetermined pattern. The invention further relates to a use of the method for producing solar cells or printed circuit boards, and to an electronic component, comprising a substrate, onto which the structured electrically conductive surface is applied, wherein a monolayer or oligolayer made of a surface-hydrophobizing material is applied onto the substrate, and the structured electrically conductive surface is applied onto the monolayer or oligolayer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten elektrisch leitfähigen Beschichtung auf einem Substrat, bei dem zunächst eine Monolage oder Oligolage einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf eine Oberfläche des Substrats aufgebracht wird und anschließend eine elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Substanz entsprechend eines vorgegebenen Musters auf das Substrat aufgebracht wird. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen oder Leiterplatten sowie ein elektronisches Bauteil, umfassend ein Substrat, auf das eine strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgebracht ist, wobei auf das Substrat eine Monolage oder Oligolage aus einem oberflächenhydrophobisierenden Material aufgebracht ist und auf die Monolage oder Oligolage die strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgetragen ist.



WO 2010/149579 A2

**Verfahren zur Herstellung einer strukturierten metallischen Beschichtung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten metallischen Beschichtung auf einem Substrat. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen oder Leiterplatten sowie ein elektronisches Bauteil, das ein Substrat umfasst, auf das eine strukturierte metallische Oberfläche aufgebracht ist.

Strukturierte metallische Beschichtungen auf einem Substrat werden zum Beispiel durch Druckverfahren hergestellt. Hierzu wird eine metallische Partikel enthaltende Tinte zum Beispiel durch ein Tintenstrahldruckverfahren oder ein Laserdruckverfahren auf das Substrat aufgebracht. Ein entsprechendes Verfahren, bei dem Farbtropfen von einem mit einer Farbe beschichteten Träger auf ein zu bedruckendes Substrat geschleudert werden, ist z.B. aus US-B 6,241,344 bekannt. Zum Übertragen der Farbe wird an der Position, an der das Substrat bedruckt werden soll, Energie durch den Träger in die Farbe auf dem Träger eingebracht. Hierdurch verdampft ein Teil der Farbe, so dass sich diese vom Träger löst. Durch den Druck der verdampfenden Farbe wird der so gelöste Farbtropfen auf das Substrat geschleudert. Durch gerichtetes Eindringen der Energie kann auf diese Weise die Farbe entsprechend eines zu druckenden Musters auf das Substrat übertragen werden. Die notwendige Energie zum Übertragen der Farbe wird zum Beispiel durch einen Laser eingebracht. Der Träger, auf dem die Farbe appliziert ist, ist zum Beispiel ein umlaufendes Band, auf das mit Hilfe einer Auftragsvorrichtung vor dem Druckbereich Farbe aufgetragen wird. Der Laser befindet sich im Inneren des umlaufenden Bandes, so dass der Laser auf den Träger auf der der Farbe abgewandten Seite einwirkt.

Nachteil solcher Verfahren ist jedoch im Allgemeinen, dass die Druckqualität in starkem Maß von der Homogenität der am Prozess beteiligten Bedingungen abhängt. So können bereits kleinste örtliche Unterschiede direkt an der Eintragsstelle der Energie zu einer qualitativen Verschlechterung des Druckerergebnisses führen. Solche Unterschiede sind zum Beispiel Unterschiede in der Dicke des Farbauftrags sowie zum Beispiel auch der elektrostatische Zustand des zu bedruckenden Substrates. So hat zum Beispiel eine übliche Polymer- oder auch Papieroberfläche durch diverse Abrollvorgänge eine völlig ungeordnete statische Oberflächenladung, die auch in ihrem Spannungspotenzial sehr inhomogen ist. Das daraus resultierende Druckbild neigt sehr zu unexakten Kanten und Rändern, die hauptsächlich durch ein undefiniertes Sprühen und Vernebeln der Farbe verursacht wird. Eine weitere Ursache für unexakte Kanten und Rändern ist auch ein ungleichmäßiges Verlaufen der Farbe auf dem zu bedruckenden Substrat.

Damit Wasser- oder Öltropfen eine Oberfläche nicht benetzen sondern im Wesentlichen eine kugelförmige Gestalt beibehalten, ist es bekannt, auf eine Oberfläche eine Silane enthaltende Schicht aufzubringen. Eine solche Schicht ist zum Beispiel in EP-A 0 497 189

beschreiben. Nachteil der Beschichtung des hier beschriebenen Verfahrens ist jedoch, dass die zu beschichtende Oberfläche aktiven Wasserstoff, beispielsweise in Form von Hydroxylgruppen, Iminogruppen oder Aminogruppen an der Oberfläche benötigt. Zudem wird die Schicht dazu eingesetzt, Wasser oder Öl abzuweisen. Das Aufbringen einer strukturierten Schicht auf die Silane enthaltende Oberfläche ist nicht vorgesehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten metallischen Beschichtung auf einem Substrat bereit zu stellen, bei dem eine strukturierte metallische Schicht mit klar definierten exakten Kanten und Rändern erzeugt wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten metallischen Beschichtung auf einem Substrat, das folgende Schritte umfasst:

(a) Aufbringen einer Monolage oder Oligolage einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf eine Oberfläche des Substrats,

(b) Aufdrucken einer elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Substanz entsprechend eines vorgegeben Musters auf das Substrat.

Bevorzugt wird auf die Oberfläche des Substrates eine Monolage aus der oberflächenhydrophobisierenden Substanz aufgebracht. Hierbei können sich jedoch vereinzelt auch Schichten aus 2 oder 3 Lagen ausbilden.

Durch das Aufbringen der Monolage oder Oligolage aus einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf die Oberfläche des Substrates wird erreicht, dass die auf das Substrat aufgetragene, die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz weniger stark oder im optimalen Fall nicht verläuft sondern ihre Struktur beibehält. Durch das Aufbringen nur einer Monolage oder Oligolage wird weiterhin auch erzielt, dass insbesondere bei einem Substrat aus einem Halbleitermaterial ein Einfluss der oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf die Eigenschaften der strukturierten metallischen Beschichtung und des Halbleitersubstrates so gering gehalten werden kann, dass die Eigenschaften eines herzustellenden Produktes nicht nachteilig beeinflusst werden. Der auf diese Weise mögliche exaktere Kantenverlauf bietet weiterhin den Vorteil, dass ein scharfes, hochaufgelöstes Druckbild mit Strukturen, die deutlich kleiner sind als 100 µm, gedruckt werden können. Ein solches hochaufgelöstes Druckbild mit Strukturen unter 100 µm ist zum Beispiel für die Herstellung von Solarzellen vorteilhaft. Zur Herstellung von Solarzellen werden üblicherweise auf einem mit Siliziumnitrid-beschichtete bzw. passivierte Oberfläche eines Wafers Silberpasten mit Siebdrucktechniken aufgetragen. Jedoch sind mit Siebdruckverfahren Strukturen, die deutlich kleiner als 100 µm sind, nicht verlässlich druckbar. Alternativ ist es zum Beispiel aus US 5,021,808 bekannt, eine laserabsorbierende Tinte zu verdrucken,

wobei die Tinte auf eine transparente Endlosfolie aufgebracht wird und ein Laser von der Rückseite auf die Vorderseite der Folie fokussiert wird, so dass der dort befindliche Laser absorbierende Film so stark erhitzt wird, dass Teile des Lösungsmittels der Tinte schlagartig verdampfen. Auf diese Weise wird ein Tintentropfen auf das Substrat, beispielsweise den Solar-Wafer übertragen. Zum Verdrucken eignen sich jedoch nur Tinten, deren Viskositäten deutlich geringer sind als die von vergleichbaren Siebdruckpasten. Nach dem Übertragen der Tinten auf texturierte und mit Siliziumnitrid beschichtete Wafer beobachtet man jedoch, dass die Tinte auf der Oberfläche verläuft. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung mit einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf den bereits Siliziumnitrid-beschichteten beziehungsweise passivierten Wafer wird das Verlaufen reduziert oder im idealen Fall sogar unterdrückt. Das erzeugte Druckbild weist somit noch schärfere Kanten auf und es ist ein feineres Druckbild möglich.

Neben mit Siliziumnitrid beschichteten Wafern ist es auch möglich, mit Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder mit Siliciumcarbid (SiC) beschichtete Wafer einzusetzen.

Bei Solarzellen weist das Druckbild üblicherweise zwei bis drei breitere Streifen auf, auf denen später Bändchen zum Verbinden mehrerer Zellen angelötet werden. Weiterhin weisen die Zellen ein sehr dünnes, elektrisch gut leitendes Raster auf. Die Anforderungen an dieses Raster sind sehr hoch. Es muss hoch leitfähig sein, darf aber den Lichteinfall nur so wenig wie möglich behindern. Aus diesem Grund müssen die einzelnen Bahnen des Rasters möglichst schmal und maximal dick aufgebracht werden.

Um leitfähige Raster zu erhalten, wird eine Tinte eingesetzt, die elektrisch leitfähige Partikel in einem Lösungsmittel enthält.

Die elektrisch leitfähigen Partikel, die zur Erzeugung der strukturierten metallischen Beschichtung auf das Substrat aufgebracht werden, enthalten vorzugsweise Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Nickel oder Mischungen oder Legierungen aus diesen Materialien. Ganz besonders bevorzugt, insbesondere bei der Herstellung von Solarzellen, werden elektrisch leitfähige Partikel, die Silber und/oder gegebenenfalls Nickel enthalten, eingesetzt. Die eingesetzten Partikel können dabei jede beliebige, dem Fachmann bekannte Form einnehmen. Auch ist es möglich, zwei oder mehrere unterschiedliche Partikel einzusetzen, wobei sich die Partikel in ihrer Größe, Form oder auch im Material unterscheiden können. Üblicherweise werden Partikel unterschiedlicher Form, beispielsweise kugelförmige Partikel und plättchenförmige Partikel, eingesetzt. Dabei können sich die Partikel insbesondere auch in ihrer Größe unterscheiden.

Die Größe der Partikel wird im Allgemeinen so gewählt, dass die Abmessungen der aufzudruckenden Struktur deutlich größer sind als die maximalen Abmaße der Partikel. Vor-

zugsweise werden Partikel mit einer Größe von maximal 10 µm eingesetzt. Insbesondere ist es auch möglich, Nanopartikel als Partikel in der auf das Substrat aufzubringenden Substanz einzusetzen.

- 5 Als Lösungsmittel, in dem die Partikel dispergiert sind, eignet sich jedes beliebige, dem Fachmann bekannte Lösungsmittel. Als Lösungsmittel eignen sich zum Beispiel Wasser oder organische Lösungsmittel.

Üblicherweise in der die elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Substanz enthaltene  
10 Matrixmaterialien sind zum Beispiel ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol); ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat); acrylierte Acrylate; Alkydharze; Alkylvinylacetate; Alkylenvinylacetat-Copolymere, insbesondere Methylenvinylacetat, Ethylenvinylacetat, Butylenvinylacetat; Alkylenvinylchlorid-Copolymere; Aminoharze; Aldehyd- und Ketonharze; Cellulose und Cel-  
lulosederivate, insbesondere Hydroxyalkylcellulose, Celluloseester, wie -Acetate, -  
15 Propionate, -Butyrate, Carboxyalkylcellulosen, Cellulosenitrat; Epoxyacrylate; Epoxidharze; modifizierte Epoxidharze, zum Beispiel bifunktionelle oder polyfunktionelle Bisphenol A oder Bisphenol F-Harze, polyfunktionelle Epoxy-Novolak-Harze, bromierte Epoxidharze, cycloaliphatische Epoxidharze; aliphatische Epoxidharze, Glycidether, Vinylether, Ethyle-  
nacrilsäurecopolymere; Kohlenwasserstoffharze; MABS (transparentes ABS mit Acrylat-  
20 Einheiten enthaltend); Melaminharze, Maleinsäureanhydridcopolymerisate; Methacrylate; Naturkautschuk; synthetischer Kautschuk; Chlorkautschuk; Naturharze; Kollophoniumhar-  
ze; Schellack; Phenolharze; Phenoxyharze, Polyester; Polyesterharze, wie Pheny-  
lesterharze; Polysulfone; Polyethersulfone; Polyamide; Polyimide; Polyaniline; Polypyrrole; Polybutylenterephthalat (PBT); Polycarbonat (zum Beispiel Makrolon® der Bayer AG); Po-  
25 lyesteracrylate; Polyetheracrylate; Polyethylen; Polyethylenthioephene; Polyethylennaphtha-  
late; Polyethylenterephthalat (PET); Polyethylenterephthalat-Glykol (PETG); Polypropylen; Polymethylmethacrylat (PMMA); Polyphenylenoxid (PPO); Polystyrole (PS), Polytetrafluor-  
ethylen (PTFE); Polytetrahydrofuran; Polyether (zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropy-  
lenglykol), Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), PVC-Copolymere,  
30 PVdC, Polyvinylacetat sowie deren Copolymere, gegebenenfalls teilhydrolysierter Polyvi-  
nylalkohol, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Polyviny-  
lacrylate und  
-methacrylate in Lösung und als Dispersion sowie deren Copolymere, Polyacrylsäureester  
und Polystyrolcopolymere, zum Beispiel Polystyrolmaleinsäureanhydridcopolymere; Po-  
35 lystyrol (schlagfest oder nicht schlagfest modifiziert); Polyurethane, unvernetzte bezie-  
hungsweise mit Isocyanaten vernetzt; Polyurethanacrylate; Styrol-Acryl-Copolymere; Sty-  
rol-Butadien-Blockcopolymere (zum Beispiel Styroflex® oder Styrolux® der BASF AG, K-  
Resin™ der CPC); Proteine, wie zum Beispiel Casein; Styrol-Isopren-Blockcopolymere;  
Triazin-Harze, Bismaleimid-Triazin-Harze (BT), Cyanatester-Harz (CE), Allylierter Po-

lyphenylen-äther (APPE). Weiterhin können Mischungen zweier oder mehrerer Polymere das Matrixmaterial bilden.

Das Matrixmaterial kann weiterhin Füllstoffe enthalten. Geeignete Füllstoffe sind zum Beispiel Glasfritte oder Metallorganische Verbindungen.

Geeignete Lösemittel sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel n-Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol), Alkohole (zum Beispiel Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Amylalkohol), mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Alkylester (zum Beispiel Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, 3-Methylbutanol), Alkoxyalkohole (zum Beispiel Methoxypropanol, Methoxybutanol, Ethoxypropanol), Alkylbenzole (zum Beispiel Ethylbenzol, Isopropylbenzol), Butylglykol, Butyldiglykol, Alkylglykolacetate (zum Beispiel Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat), Dimethylformamid (DMF), Diacetonalkohol, Diglykoldialkylether, Diglykolmonoalkylether, Dipropylenglykoldialkylether, Dipropylenglykolmonoalkylether, Diglykolalkyletheracetate, Dipropylenglykolalkyletheracetate, Dioxan, Dipropylenglykol und -ether, Diethylenglykol und -ether, DBE (dibasic Ester), Ether (zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran), Ethylenchlorid, Ethylenglykol, Ethylenglykolacetat, Ethylenglykoldimethylester, Kresol, Lactone (zum Beispiel Butyrolacton), Ketone (zum Beispiel Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK)), Methylidiglykol, Methylenchlorid, Methylenglykol, Methylglykolacetat, Methylphenol (ortho-, meta-, para-Kresol), Pyrrolidone (zum Beispiel N-Methyl-2-pyrrolidon), Propylenglykol, Propylencarbonat, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Trimethylolpropan (TMP), aromatische Kohlenwasserstoffe und Gemische, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische, alkoholische Monoterpene (wie zum Beispiel Terpeneol), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat (Texanol®), Wasser sowie Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel.

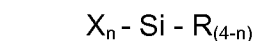
Durch das Aufbringen der Monolage aus der oberflächenhydrophobisierenden Substanz wird vermieden oder eingeschränkt, dass die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz verläuft. Das Aufbringen der Monolage aus der oberflächenhydrophobisierenden Substanz erfolgt durch ein beliebiges, dem Fachmann bekanntes Verfahren. Üblicherweise wird die oberflächenhydrophobisierende Substanz durch Aufdampfen, Aufsprühen oder Tauchen auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht. Wenn die oberflächenhydrophobisierende Substanz durch Aufdampfen auf das Substrat aufgebracht wird, so erfolgt das Aufdampfen vorzugsweise im Vakuum. Der Druckbereich für das Aufdampfen liegt dabei üblicherweise im Bereich von Atmosphärendruck bis  $10^{-6}$  mbar(abs), bevorzugt im Bereich von 100 mbar(abs) bis  $10^{-6}$  mbar(abs). Das Aufdampfen erfolgt üblicherweise bei einer

Temperatur im Bereich von 10 bis 500°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100°C, insbesondere bei Raumtemperatur.

5 Wenn das Aufbringen der oberflächenhydrophobisierenden Substanz durch Aufsprühen erfolgt, so wird üblicherweise eine Lösung, die die oberflächenhydrophobisierende Substanz enthält, auf das Substrat aufgesprüht und anschließend getrocknet. Beim Trocknen scheidet sich eine selbstorganisierende Monolage der oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf dem Substrat ab. Auch bei Tauchverfahren, bei denen das zu beschichtende Substrat in eine die oberflächenhydrophobisierende Substanz enthaltende Lösung eingetaucht wird oder das Substrat in eine hochverdünnte Lösung der  
10 oberflächenhydrophobisierenden Substanz eingelegt wird, scheidet sich eine selbstorganisierende Monolage der oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf der Oberfläche des Substrats ab. Um nicht mit der Oberfläche reagierte Silane abzuwaschen wird das Substrat im Allgemeinen nach dem Besprühen oder Tauchen mit einem Lösungsmittel abgespült  
15 beziehungsweise gereinigt.

Als oberflächenhydrophobisierende Substanz eignen sich vorzugsweise Verbindungen (S), die mindestens eine, bevorzugt genau eine mindestens einfach, beispielsweise ein- bis dreifach, bevorzugt genau dreifach alkoxylierte Silylgruppe und mindestens eine, bevorzugt  
20 genau eine Gruppe R aufweisen, die hydrophobe Eigenschaften aufweist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen (S) um solche der Formel



worin

X für Alkoxy, Carbonsäure, zum Beispiel Acetat, Halogen, zum Beispiel Chlor, Amine oder Hydroxy, n für eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 3 steht.

30 Bevorzugt ist X Ethoxy, Methoxy oder Chlor, wobei bei n größer als 1 jeder Rest X auch unabhängig voneinander eine der genannten Gruppen sein kann, wobei sich die einzelnen Reste X voneinander unterscheiden können.

35 R steht für einen organischen, 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden hydrophoben Rest, wobei bei  $n < 3$  die Reste R verschieden sein können.

Bevorzugt steht R für C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-bis C<sub>18</sub>-Aryl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>- Cycloalkyl.

Beispiele für C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.

- 5 Beispiele für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl.

- Beispiele für C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, 10 Cyclohexyl und Cycloheptyl; besonders bevorzugt ist Cyclohexyl.

- C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl, 9-Phenanthryl, Terphenyl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt 15 Phenyl.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, besonders bevorzugt um C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl und ganz besonders bevorzugt um C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl.

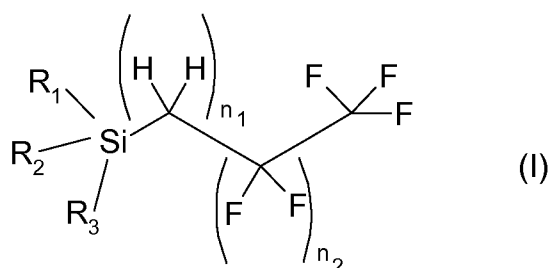
- 20 Bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl und Phenyl, besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl und Phenyl, ganz besonders bevorzugt sind *iso*-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl und Phenyl.

- 25 Geeignete Verbindungen (S) sind zum Beispiel Isooctyltrimethoxysilan, Isooctyltriethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, n-Butyltriethoxysilan, *iso*-Butyltrimethoxysilan, *iso*-Butyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltriethoxysilan.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R ein teilfluoriertes oder perfluoriertes C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und insbesondere C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl.

Wenn R ein teilfluoriertes Alkyl ist, so wird vorzugsweise ein Silan der allgemeinen Formel (I)

35



eingesetzt. Darin bedeuten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ -bis  $C_{18}$ -Aryl oder  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, Methoxy-, Ethoxy- oder Chlor, wobei mindestens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  Methoxy-, Ethoxy- oder Chlor ist,  $n_1$  ist eine ganze Zahl von 0 bis 20, bevorzugt von 1 bis 4 insbesondere 2 und  $n_2$  ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 20, bevorzugt im Bereich von 4 bis 10 und insbesondere im Bereich von 6 bis 8.

Wenn als oberflächenhydrophobisierende Substanz Silane eingesetzt werden, so binden diese üblicherweise mit mindestens einem der Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  an die Oberfläche des Substrates an. Der Rest  $R_4$  steht vom Substrat weg und bildet die hydrophobe Oberfläche.

Geeignete Silane, die als oberflächenhydrophobisierende Substanz eingesetzt werden können, sind zum Beispiel n-Octyltrichlorsilan, n-Nonyltrichlorsilan, n-Decyltrichlorsilan, n-Undecyltrichlorsilan, n-Dodecyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, n-Octyltriethoxysilan, n-Nonyltriethoxysilan, n-Decyltriethoxysilan, n-Undecyltriethoxysilan, n-Dodecyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, n-Nonyltrimethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, n-Undecyltrimethoxysilan, n-Dodecyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Octyldimethylchlorsilan, n-Nonyldimethylchlorsilan, n-Decyldimethylchlorsilan, n-Undecyldimethylchlorsilan, n-Dodecyldimethylchlorsilan, Phenyldimethylchlorsilan, 1H,1H-Perfluorooctyltrichlorsilan, 1H,1H-Perfluorodecyltrichlorsilan, 1H,1H-Perfluorododecyltrichlorsilan, 1H,1H-Perfluorooctyltriethoxysilan, 1H,1H-Perfluorodecyltriethoxysilan, 1H,1H-Perfluorododecyltriethoxysilan, 1H,1H-Perfluorooctyltrimethoxysilan, 1H,1H-Perfluorodecyltrimethoxysilan, 1H,1H-Perfluorododecyltrimethoxysilan, 1H,1H-Perfluorooctyldimethylchlorsilan, 1H,1H-Perfluorodecyldimethylchlorsilan, 1H,1H-Perfluorododecyldimethylchlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyltrichlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyltriethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyltrimethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyldimethylchlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyldimethylchlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyldimethylchlorsilan.

Wenn das Verfahren zur Herstellung von Solarzellen eingesetzt wird, ist das Substrat üblicherweise ein Wafer aus einem Halbleitermaterial. Als Halbleitermaterial wird im Allgemeinen ein Material auf Basis von Silizium eingesetzt. Die Oberfläche des Wafers, auf die die strukturierte metallische Beschichtung aufgebracht wird, wird üblicherweise zunächst mit Siliziumnitrid beschichtet oder passiviert. Die Beschichtung mit Siliziumnitrid beziehungsweise die Passivierung wird auch bei derzeit hergestellten Solarzellen durchgeführt und ist dem Fachmann bekannt. Auf die passivierte Oberfläche bzw. mit Siliziumnitrid beschichtete Fläche wird dann die oberflächenhydrophobisierende Substanz als Monolage oder Oligolage aufgebracht. Auf die Monolage oder Oligolage aus der oberflächenhydrophobisierenden Substanz wird das für Solarzellen übliche Raster aus der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz aufgedruckt. Durch die Beschichtung mit der oberflächenhydrophobisierenden Substanz ist es möglich, schmale Bahnen des Rasters aufzudrucken, so dass der Lichteinfall durch die aufgedruckten Bahnen nur wenig behindert wird. Wenn eine größere Dicke der Rasterbahnen erzielt werden soll, so ist es möglich, die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz in mehreren Schichten übereinander aufzudrucken. Durch das Aufdrucken der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz und anschließendem Aushärten des in der Substanz enthaltenen Matrixmaterials und Verdampfen des Lösungsmittels wird eine strukturierte metallische Beschichtung auf der Oberfläche erzielt. Üblicherweise enthält die zur Herstellung von Solarzellen eingesetzte, die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz 50 bis 90 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel, bevorzugt 65 bis 85 Gew.-% und insbesondere 70 bis 80 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel, 0 bis 20 Gew.-% Matrixmaterial, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% Matrixmaterial, insbesondere 3 bis 10 Gew.-% Matrixmaterial und 0 bis 30 Gew.-% Lösungsmittel, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% Lösungsmittel und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel. Durch die Zugabe des Lösungsmittels lässt sich die Viskosität der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz entsprechend des eingesetzten Druckverfahrens einstellen.

Als Druckverfahren zum Aufbringen der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz eignet sich jedes beliebige dem Fachmann bekannte Druckverfahren. Übliche Druckverfahren sind zum Beispiel Siebdruckverfahren, Tintenstrahldruckverfahren, Tampondruckverfahren oder Laserdruckverfahren. Bevorzugt wird die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz durch ein Laserdruckverfahren aufgebracht.

Bei einem geeigneten Laserdruckverfahren wird die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende, aufzudruckende Substanz zunächst auf einen Träger aufgebracht. Das Aufbringen der Substanz auf den Träger kann durch ein beliebiges, dem Fachmann bekanntes Verfahren erfolgen. Üblicherweise wird die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz mit Hilfe einer Übertragungswalze auf den Träger aufgebracht.

Als Farbträger wird vorzugsweise ein flexibler Träger eingesetzt. Insbesondere ist der Farbträger, der mit der aufzudruckenden, die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz beschichtet ist, bandförmig ausgestaltet. Ganz besonders bevorzugt ist der flexible Träger einer Folie. Die Dicke des Trägers liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 µm bis ungefähr 500 µm. Es ist vorteilhaft, den Träger möglichst in einer geringen Dicke auszuführen, damit die durch den Träger eingebrachte Energie nicht im Träger gestreut wird und so ein sauberes Druckbild erzeugt wird. Als Material für den Träger eignen sich zum Beispiel für die eingesetzte Energie transparente Polymere.

Die Energie, die eingesetzt wird, um die Farbe zu verdampfen und auf das zu bedruckende Substrat zu übertragen ist vorzugsweise ein Laser. Vorteil eines Lasers ist, dass der eingesetzte Laserstrahl auf einen sehr kleinen Querschnitt gebündelt werden kann. Somit ist ein zielgerichteter Energieeintrag möglich. Um die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende Substanz vom Träger zumindest teilweise zu verdampfen und auch auf das Substrat zu übertragen, ist es erforderlich, das Licht des Lasers in Wärme umzuwandeln. Hierzu ist es z.B. möglich, dass in der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz weiterhin ein geeigneter Absorber enthalten ist, der das Laserlicht absorbiert und in Wärme umwandelt. Alternativ ist es jedoch auch möglich, den Träger, auf die die elektrisch leitfähige Partikel enthaltende Substanz aufgebracht ist, mit einem entsprechenden Absorber zu beschichten oder aus einem solchen Absorber zu fertigen. Bevorzugt ist es jedoch, dass der Träger aus einem für die Laserstrahlung transparenten Material gefertigt ist und der Absorber, der das Laserlicht in Wärme umwandelt, in der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz enthalten ist. Als Absorber eignen sich zum Beispiel Ruß, Metallnitride oder Metalloxide.

Geeignete Laser, die eingesetzt werden können, um Energie in die Farbe einzubringen, sind zum Beispiel Faserlaser, die im Grund-Mode betrieben werden.

Eine weitere Verbesserung des Druckbildes wird auch dadurch erreicht, wenn der Spalt zwischen dem zu bedruckenden Substrat und dem Träger, auf dem die die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltende zu druckende Substanz aufgebracht ist, einen Druckspalt im Bereich von 0 bis 2 mm, besonders im Bereich von 0,01 bis 1 mm aufweist. Je kleiner der Druckspalt zwischen dem Träger und dem zu bedruckenden Substrat ist, umso weniger weitet sich der Tropfen beim Auftreffen auf das zu bedruckende Substrat auf und umso gleichmäßiger bleibt das Druckbild. Jedoch ist ebenfalls darauf zu achten, dass das zu bedruckende Substrat den mit der die elektrisch leitfähigen Partikel enthaltenden Substanz beschichteten Träger nicht berührt, damit nicht an ungewünschten Stellen die die elektrisch leitfähige Partikel enthaltene Substanz vom Träger auf das zu bedruckende Substrat übertragen wird.

Neben der Herstellung von Solarzellen eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Beispiel auch zur Herstellung beliebiger anderer elektronischer Bauteile, beispielsweise zur Herstellung von Leiterplatten. Wenn Leiterplatten durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, so wird als Substrat üblicherweise ein Dielektrikum als geeignetes Leiterplattensubstrat eingesetzt. Übliche Leiterplattensubstrate sind zum Beispiel aus verstärkten oder unverstärkten Polymeren hergestellt. Geeignete Polymeere sind zum Beispiel bi- und polyfunktionelle Bisphenol A und F-basierte Epoxidharze, Epoxy-Novolak-Harze, bromierte Epoxidharze, cycloaliphatische Epoxidharze, Bismaleimid-Triazin-Harze, Polyimide, Phenolharze, Cyanatester, Melaminharze bzw. Aminoharze, Phenoxyharze, allylierte Polyphenylenether, Polysulfone, Polyamide, Silikon- und Fluorharze und Kombinationen davon.

Um eine saubere Struktur ohne verlaufende Kanten auf das Leiterplattensubstrat aufzutragen wird das Leiterplattensubstrat erfindungsgemäß zunächst mit einer Monolage aus einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz beschichtet. Als oberflächenhydrophobisierende Substanz werden auch bei der Herstellung von Leiterplatten vorzugsweise die oben beschriebenen Silane eingesetzt.

Bei der Herstellung von Leiterplatten können die elektrisch leitfähigen Partikel neben den oben stehend genannten Metallen auch Kohlenstoffpartikel zum Beispiel in Form von Nanoröhrchen sein.

Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich beliebige elektronische Bauteile, insbesondere Solarzellen oder Leitplatten herstellen. Ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes elektronisches Bauteil umfasst im allgemeinen ein Substrat, auf das eine strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgebracht ist, wobei auf das Substrat eine Monolage aus dem oberflächenhydrophobisierende Material aufgebracht ist und auf die Monolage die strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgetragen ist.

Wenn das elektronische Bauteil eine Solarzelle ist, ist das Substrat im allgemeinen ein Wafer aus einem Halbleitermaterial, insbesondere einem Silizium enthaltende Halbleitermaterial. Wenn das elektronische Bauteil eine Leiterplatte ist, so ist das Substrat ein Leiterplattensubstrat.

Beispiel

In einem Vakuum-Exsikkator werden 200 µl 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan vorgelegt. Anschließend werden in den Vakuum-Exsikkator vorprozessierte, mit Siliciumnitrid beschichtete multikristalline Silicium-Wafer gegeben. Der Vakuum-Exsikkator wird ver-

schlossen und es wird für 3 min ein dynamisches Ölpumpen-Vakuum angelegt. Danach wird die Wafer-Oberfläche über einen Zeitraum von 12 h im statischen Vakuum mit dem 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan über die Gasphase in Kontakt gebracht. Das 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan bildet eine effektive Oberflächenpassivierung, das Benetzungsverhalten ändert sich und die Oberflächenenergie, gemessen nach Owens und Wendt, wird von ungefähr 40,1 mN/m auf ungefähr 12,6 mN/m abgesenkt.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten elektrisch leitfähigen Beschichtung auf einem Substrat, folgende Schritte umfassend:
  - (a) Aufbringen einer Monolage oder Oligolage einer oberflächenhydrophobisierenden Substanz auf eine Oberfläche des Substrats,
  - (b) Aufdrucken einer elektrisch leitfähige Partikel enthaltenden Substanz entsprechend eines vorgegebenen Musters auf das Substrat.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monolage oder Oligolage aus der oberflächenhydrophobisierenden Substanz durch Aufdampfen, Aufsprühen oder Tauchen auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenhydrophobisierende Substanz ein Silan der allgemeinen Formel  $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  ist mit  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ -bis  $\text{C}_{18}$ -Aryl oder  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor, wobei mindestens einer der Reste  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  oder  $\text{R}_3$  Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist, und  $\text{R}_4$  gegebenenfalls teilfluoriertes oder perfluoriertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Wafer aus einem Halbleitermaterial ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Wafer mit einer Siliziumnitrid-Beschichtung, einer Aluminiumoxid-Beschichtung oder einer Siliciumcarbid-Beschichtung beschichtet ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige Partikel enthaltende Substanz 50 bis 90 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel, 0 bis 20 Gew.-% Matrixmaterial und 0 bis 30 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähigen Partikel Silber, Kupfer, Eisen und/oder Zinn enthalten.
8. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Solarzellen oder Leiterplatten.

9. Elektronisches Bauteil, umfassend ein Substrat, auf das eine strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat eine Monolage oder Oligolage aus einem oberflächenhydrophobisierenden Material aufgebracht ist und auf die Monolage oder Oligolage die strukturierte elektrisch leitfähige Oberfläche aufgetragen ist.
- 5
10. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Wafer aus einem Halbleitermaterial oder ein Leiterplattensubstrat ist.
- 10 11. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil eine Solarzelle oder eine Leiterplatte ist.