

(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
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012378 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 15/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006444

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2006 (03.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 035 255.3 25. Juli 2005 (25.07.2005) 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): KUEBELBECK,
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 (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: ETCHING MEDIA FOR OXIDIC, TRANSPARENT, CONDUCTIVE LAYERS

(54) Bezeichnung: ÄTZMEDIEN FÜR OXIDISCHE, TRANSPARENTE, LEITFÄHIGE SCHICHTEN

(57) Abstract: The present invention relates to a novel etching medium for patterning transparent, conductive layers such as are used for example in the production of liquid crystal displays (LCD) using flat screens or organic light-emitting displays (OLED) or in the case of thin-film solar cells. Specifically, particle-free compositions are involved which can be used to etch selectively fine structures into oxidic, transparent and conductive layers without damaging or attacking adjoining areas. The novel liquid etching medium can be applied to the oxidic, transparent, conductive layers to be patterned in an advantageous manner by means of printing methods. A subsequent thermal treatment accelerates or starts the etching process.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Ätzmedium zum Strukturieren von transparenten, leitfähigen Schichten, wie sie beispielsweise in der Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD) unter Verwendung von Flachbildschirmen oder von organischen lichtemittierenden Anzeigen (OLED) oder bei Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Im speziellen handelt es sich um partikelfreie Zusammensetzungen, durch die selektiv feine Strukturen in oxidische, transparente und leitfähige Schichten geätzt werden können, ohne angrenzende Flächen zu beschädigen oder anzugreifen. Das neuartige flüssige Ätzmedium kann vorteilhaft mittels Druckverfahren auf die zu strukturierenden oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten aufgebracht werden. Eine nachfolgende Temperaturbehandlung beschleunigt, bzw. startet den Ätzprozess.

WO 2007/012378 A1

Ätzmedien für oxidische, transparente, leitfähige Schichten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Ätzmedium zum Strukturieren von transparenten, leitfähigen Schichten, wie sie beispielsweise in der Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD) unter Verwendung von Flachbildschirmen oder von organischen lichtemittierenden Anzeigen (OLED) oder bei Dünnschichtsolarzellen verwendet werden.

10 Im speziellen handelt es sich um partikelfreie Zusammensetzungen, durch die selektiv feine Strukturen in oxidische, transparente und leitfähige Schichten geätzt werden können, ohne angrenzende Flächen zu beschädigen oder anzugreifen. Das neuartige flüssige Ätzmedium kann vorteilhaft mittels Druckverfahren auf die zu strukturierenden oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten aufgebracht werden. Eine nachfolgende Temperaturbehandlung beschleunigt, bzw. startet
15 den Ätzprozess.

Stand der Technik

20 Es ist notwendig, oxidische, transparente, leitfähige Schichten auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise auf Dünnglas, zur Herstellung von Flüssigkristallanzeigen zu strukturieren. Ein LC-Display besteht im wesentlichen aus zwei Glasplatten, versehenen mit oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten, meist aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), welche durch Anlegen einer Spannung ihre Lichtdurchlässigkeit
25 verändern. Dazwischen befindet sich eine Flüssigkristallschicht. Durch die Verwendung von Abstandshaltern wird die Berührung der ITO Vorderseite und Rückseite verhindert. Für die Darstellung von Zeichen, Symbolen oder sonstigen Mustern ist es erforderlich, die ITO Schicht auf der Glasscheibe zu strukturieren. Dadurch wird es möglich, selektiv Bereiche innerhalb des Displays anzusteuern.

30 Oxidische, transparente, leitfähige Schichten spielen also im Herstellungsprozess von Flachbildschirmen und von Dünnschichtsolarzellen eine herausragende Rolle. Bei

Flachbildschirmen auf Basis von Flüssigkristallanzeigen oder organischen Leuchtdioden muss zumindest die dem Betrachter zugewandte Elektrode eine möglichst hohe Transparenz aufweisen, um den optischen Effekt für den Betrachter sichtbar machen zu können. Der optische Effekt kann, wie im Fall von Flüssigkristallanzeigen, eine Änderung der Transmission oder Reflexion sein oder wie im Fall von OLEDs eine Emission von Licht darstellen.

Auch bei Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium (α -Si), Kupfer-Indium-Selenid (CIS) oder Cadmium-Tellurid besteht die der Sonne zugewandte Seite der Solarzelle aus einem oxidischen, transparenten, leitfähigen Material. Dies ist notwendig, da die halbleitenden Schichten eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit haben, als dass damit ein wirtschaftlicher Transport von Ladungsträgern möglich wäre.

Als oxidische, transparente, leitfähige Schichten sind dem Fachmann bekannt:

- Indium-Zinnoxid $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)
- Fluor dotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)
- Antimon dotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO)
- Aluminium dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO)

Daneben werden in der Literatur beispielweise noch die Systeme

- Cadmiumstannat CdSnO_3 (CTO)
- Indium dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{In}$ (IZO)
- undotiertes Zinn (IV) Oxid (TO)
- undotiertes Indium (III) Oxid (IO)
- undotiertes Zinkoxid (ZO)

beschrieben. In der Display- und Dünnschichtsolarartechnik hat sich im wesentlichen Indium-Zinnoxid (ITO) als transparentes leitfähiges Material durchgesetzt. Dies liegt u.a. an den damit erreichbaren sehr niedrigen Schichtwiderständen, welche $< 6 \Omega$ betragen bei Schichtdicken von 200 nm und Transmissionswerten von $>80\%$. Es liegt aber auch an der ausgereiften und relativ einfach durchzuführenden Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung.

Einen guten Überblick über oxidische, transparente, leitfähige Schichten, sowie deren Abscheidetechniken bieten K.L. Chopra, S. Major und D.K. Pandya in „Transparent Conductors – A Status Review“, Thin Solid Films, 102 (1983) 1-46, Electronics and Optics.

5 Die oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten werden zumeist ganzflächig auf dem Trägermaterial abgeschieden. Als Trägermaterial wird in den meisten Fällen Flachglas (maschinengezogene oder im Floatglasprozess hergestellte Natron-Kalk-Gläser, Borosilikat-Gläser oder ähnliche Gläser) verwendet. Als weitere geeignete
10 Trägermaterialien kommen Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PET) und ähnliche transparente Polymere in Frage.

Es werden dabei im wesentlichen folgende Abscheideverfahren verwendet:

- direktes Aufdampfen der Oxide
- reaktives Aufdampfen der Metalle in Gegenwart von Sauerstoff
- direkte Kathodenzerstäubung (Sputtern) der Oxide (DC-,
15 Magnetron-, RF-, Ionenstrahl-Sputtern)
- reaktives Sputtern der Metalle in Gegenwart von Sauerstoff
- Chemical Vapour Deposition (CVD) von Precusoren wie beispielweise SnCl_4
- Sprühpyrolyse
- Tauchbeschichtung mit einem geeigneten Sol

20

In den beiden wichtigsten Applikationen für transparente leitfähige Schichten (Flachbildschirme und Dünnschichtsolarzellen), ist die transparente leitfähige Schicht strukturiert. Bei Flachbildschirmen können einzelne Bildelemente (Pixel oder Segmente) angesteuert
25 werden. Bei Dünnschichtsolarzellen erreicht man eine serielle Verschaltung mehrerer getrennter Solarzellen innerhalb eines Substrates. Dies führt zu einer höheren Ausgangsspannung, die wiederum wegen der besseren Überwindung von ohmschen Widerständen von Vorteil ist.

30 Mehrere verschiedene Strukturierungsverfahren werden zu deren Herstellung üblicherweise eingesetzt.

U. a. sind folgende zu nennen:

Maskenbedampfung oder Maskensputtern

Zur Herstellung einfacherer Strukturen genügt es, wenn die transparente, leitfähige Schicht durch eine aufgelegte Maske hindurch beschichtet wird.

5 Sputtern mit Hilfe einer aufgelegten Maske ist ein dem Fachmann bekanntes Verfahren. In US 4,587,041 A1 ist ein solcher Prozess beschrieben.

10 Die Maskenbedampfung bzw. das Maskensputtern ist ein recht einfacher Prozess. Für eine Massenproduktion, speziell für die Herstellung von größeren Substraten, ist das Verfahren jedoch nicht geeignet. Die Masken verziehen sich im Prozess auf Grund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Maske. Auch sind die Masken nur für wenige Beschichtungsschritte verwendbar, da ständig Material darauf abgeschieden wird. Komplexere Strukturen, wie

15 beispielsweise Lochstrukturen, können außerdem mit einer aufgelegten Maske nicht hergestellt werden. Auch ist das Auflösungsvermögen im Hinblick auf die Bildung feinsten Linien und Strukturen in diesem Verfahren sehr begrenzt. Das Maskensputtern hat sich deshalb nur für Kleinserien mit geringer Stückzahl etablieren können.

20 LASER-Ablation

Mit Hilfe von LASER-Licht im nahen Infrarot-Bereich (NIR), wie es beispielsweise von einem Nd:YAG-LASER ausgesendet wird, ist es möglich transparente leitfähige Schichten zu strukturieren. Das

25 Verfahren wird beispielsweise in auf der Internetseite von Laserod.com, Inc. (http://www.laserod.com/laser_direct_write.htm) beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der relativ hohe instrumentelle Aufwand, der niedrige Durchsatz bei komplexeren Strukturen und die Re-Deposition von verdampftem Material auf benachbarten Bereichen. Eingesetzt wird die LASER-Ablation im wesentlichen nur im Bereich der

30 Dünnschichtsolarzellen, beispielsweise für Cadmium-Tellur Solarzellen.

Ein Beispiel für die LASER-Ablation on transparent leitfähigen Schichten beschreiben (C. Molpeceres et al 2005 J. Micromech. Microeng. **15** 1271-1278).

5 Photolithographie

Durch Anwendung von Ätzmitteln, d.h. von chemisch aggressiven Verbindungen kommt es zur Auflösung des dem Angriff des Ätzmittels ausgesetzten Materials. In den meisten Fällen ist es das Ziel, die zu ätzende Schicht vollständig zu entfernen. Das Ende der Ätzung wird durch das Auftreffen auf eine gegenüber dem Ätzmittel weitgehend resistente Schicht erreicht.

Die Herstellung eines Negativs oder Positivs (abhängig vom Photolack) der Ätzstruktur erfolgt üblicherweise in folgenden Schritten:

- 15 Belackung der Substratoberfläche (z. B. durch Schleuderbelackung mit einem flüssigen Fotolack),
- Trocknen des Fotolacks,
- Belichtung der belackten Substratoberfläche,
- Entwicklung,
- Spülen
- ggf. Trocknen
- 20 Ätzen der Strukturen beispielsweise durch
 - Tauchverfahren (z.B. Nassätzen in Nasschemiebänken) Eintauchen der Substrate in das Ätzbad, Ätzvorgang
 - 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
 - 25 ○ Trockenätzverfahren wie z.B. Plasmaätzen in aufwendigen Vakuumanlagen oder Ätzen mit reaktiven Gasen in Durchflussreaktoren
- Entfernen des Fotolackes, beispielsweise durch Lösungsmittel
- Spülen
- 30 Trocknen

Aufgrund der hohen Strukturgenauigkeit der geätzten Bereiche – die geätzten Strukturen können bis herab auf wenige μm genau geätzt

werden – und dem auch bei hoch komplexen zu ätzenden Strukturen recht hohen Durchsatz, ist die Photolithographie für die Strukturierung von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten im Bereich der Flachbildschirme das Verfahren der Wahl.

5 Es ist jedoch besonders nachteilig, dass eine hohe Anzahl von Prozessschritten notwendig ist unter Einsatz von sehr kostspieligen Geräten. Außerdem werden erhebliche Mengen an Hilfschemikalien (Photoresist, Entwickler, Ätzmedium, Resiststripper) und Spülwasser verbraucht.

10 Als flüssige Ätzmedien, speziell für das im Bereich der Flachbildschirme weit verbreitete voll oxidierte Indium-Zinnoxid (ITO), werden in der Literatur beschrieben:

- Eisen (III) chlorid + Salzsäure
- heiße ca. 30 Gew. % Salzsäure
- heiße Bromwasserstoffsäure 48 Gew. %
- 15 □ Königswasser (z.T. verdünnt)

Auch das Ätzen in der Gasphase, gegebenenfalls im Plasma, von ITO ist bekannt, spielt aber zur Zeit nur eine untergeordnete Rolle. Zum Einsatz kommt hierbei beispielsweise Bromwasserstoffgas oder Iodwasserstoffgas. Entsprechende Methoden werden von der Firma
20 Mitsui Chemical auf der Internetseite <http://www.mitsui-chem.co.jp/ir/010910.pdf> S.23 beschrieben.

Alle genannten fluiden Ätzmedien ist gemeinsam, dass es sich dabei um außerordentlich korrosive Systeme handelt. Die Ätzmedien sind für die umgebenden Anlagen, das Bedienungspersonal und die Umwelt als
25 recht problematisch einzustufen.

Als bekanntes Verfahren sind zur Strukturierung von oxidischen, transparenten, leitfähigen Materialien, insbesondere zur Herstellung von Flachbildschirmen, wird daher üblicherweise das aufwendige und materialintensive Verfahren der Photolithographie eingesetzt, da die
30 bestehenden Alternativen (LASER-Ablation und Maskensputtern) nicht ausreichend leistungsfähig sind.

Aufgabenstellung

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue, kostengünstige
Ätzpasten zum Ätzen von sehr gleichmäßigen, dünnen Linien mit einer
Breite von weniger als 500 µm, insbesondere von weniger als 100 µm,
und von feinsten Strukturen auf dotierten Zinnoxidschichten, welche für
die Herstellung von LC Displays verwendet werden, zur Verfügung zu
stellen. Bei den dotierten Zinnoxidschichten handelt es sich um
transparente, leitfähige Schichten, wie sie beispielsweise in der
Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD) unter Verwendung von
10 Flachbildschirmen oder von organischen lichtemittierenden Anzeigen
(OLED) oder bei Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Aufgabe der
vorliegenden Erfindung ist es auch, neue Ätzmedien zur Verfügung zu
stellen, die sich nach dem Ätzen unter Einwirkung von Wärme in
einfacher Weise, ohne Rückstände zu hinterlassen, von den
behandelten Oberflächen entfernen lassen.

15

Beschreibung der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung werden Ätzmedien zur Verfügung
gestellt zum Ätzen von oxidischen, transparenten, leitfähigen
Schichten, enthaltend mindestens ein Ätzmittel bestehend aus
20 Phosphorsäure oder deren Salze oder
Addukte der Phosphorsäure oder
Gemische aus Phosphorsäure mit Salzen der Phosphorsäure
und/oder Addukten der Phosphorsäuren. Versuche haben gezeigt,
dass die erfindungsgemäßen Ätzmedien insbesondere zum Ätzen
25 von dotierten Zinnoxidschichten geeignet sind.

25

Erfindungsgemäße Ätzmedien enthalten als aktive, ätzende
Komponente wenigstens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe
ortho-, meta-, pyro-, oligo- und poly-Phosphorsäure und/oder meta-
Phosphorpentoxid oder deren Gemische. Es können aber auch ein
30 oder mehrere verschiedene Ammoniumsalz(e) der Phosphorsäure
und/oder mono- oder di- oder tri-Ester einer Phosphorsäure

30

enthalten sein, die durch thermischen Energieeintrag die ätzende Phosphorsäure freisetzen.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch entsprechende Ätzmedien in Pastenform, welche außer mindestens einem Ätzmittel, Lösungsmittel, partikuläre und/oder lösliche anorganische und/oder organische Verdickungsmittel und gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler enthalten.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein Verfahren zum Ätzen von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten, insbesondere von entsprechenden dotierten Zinnoxidschichten. Je nach Konsistenz des verwendeten erfindungsgemäßen Ätzmediums und je nach Anwendungszweck erfolgt das Aufbringen des
15 Ätzmediums durch Aufsprühen, Aufschleudern, Tauchen oder durch Drucken im Sieb-, Schablonen-, Stempel-, Tampon- oder Tintenstrahldruck.

Bevorzugt werden entsprechende Ätzmedien zur Durchführung des Verfahrens mittels eines Druckverfahrens auf das zu ätzende Substrat aufgebracht. Üblicherweise lässt sich das aufgebrachte
20 Ätzmedium durch Erwärmen aktivieren. Je nach Zusammensetzung des Ätzmediums und eingesetzten Ätzmittels muss zu diesem Zweck auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt werden. Das Erhitzen kann dementsprechend in unterschiedlicher Weise
25 erfolgen, und zwar auf einer Heizplatte, in einem Konvektionsofen, durch IR-Strahlung, sichtbares Licht, UV-Strahlung, oder mit Hilfe von Mikrowellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Strukturierung von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten zur Herstellung von Solarzellen erfolgen. Es können aber auch in entsprechender
30 Weise oxidische, transparente, leitfähige Schichten zur Herstellung von Flachbildschirmen strukturiert werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

5 In WO 03/040345 wird ein kombiniertes Ätz- und Dotiermedium zum Ätzen von Siliziumnitrid beschrieben. Das enthaltene Ätzmittel basiert auf Phosphorsäure, bzw. deren Salzen und/oder entsprechenden Precursoren. Wie Versuche gezeigt haben, können unter den in dieser Patentanmeldung beschriebenen Bedingungen lediglich Siliziumnitrid-Schichten mit ausreichenden Ätzraten behandelt werden.

10 Überraschenderweise wurde nun durch Versuchen gefunden, dass mit entsprechenden Ätzmedien, in denen das Ätzmittel auf einer Phosphorsäure, bzw. deren Salzen und/oder entsprechenden Precursoren basieren, unter geeigneten Bedingungen auch oxidische, transparente, leitfähige Schichten, wie vor allem Indium-Zinnoxid, mit hohen Ätzraten bei moderaten Temperaturen geätzt werden können.

15 In den erfindungsgemäßen Ätzmedien dienen als Ätzmittel Phosphorsäure, bzw. deren Salze oder geeignete Precursoren, aus denen unter geeigneten Anwendungsbedingungen eine Phosphorsäure freigesetzt wird.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter dem Begriff Phosphorsäure im einzelnen folgende Phosphorsäuren zu verstehen:

Ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4),
Pyro-Phosphorsäure (H_4PO_7),
Meta-Phosphorsäure $[(HPO_3)_x]$,
25 Oligo- und Poly-Phosphorsäuren,
Phosphonsäure (Phosphorige Säure),
Phosphinsäure (Hypophosphorige Säure),
Phenylphosphinsäure und andere organische Phosphinsäuren,
Phenylphosphonsäure und andere organische Phosphonsäure.

30 Als Salze der Phosphorsäure sind Mono-, Di-, Tri-Salze der unter Phosphorsäuren aufgeführten Säuren einsetzbar. Insbesondere sind darunter die entsprechenderen Ammoniumsalze

zu verstehen. Aus diesen Salzen werden in den Formulierungen der Ätzmedien die entsprechenden Phosphorsäuren, gegebenenfalls durch Erhitzen, freigesetzt.

5 Unter Phosphorsäure-Precursoren sind Verbindungen zu verstehen, die durch chemische Reaktion und/oder thermische Zersetzung Phosphorsäuren und/oder ihre Salze bilden. Zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Ätzmedien sind insbesondere entsprechende Mono-, Di- oder Tri-Ester der genannten Phosphorsäuren, wie
10 beispielsweise Monomethylphosphat, Di-n-butylphosphat (DBP) und Tri-n-butylphosphat (TBP) einsetzbar.

Phosphorsäuren sind an sich Lewis-Säuren, die in der Lage sind mit Lewis-Basen Addukte zu bilden. Diese Phosphorsäure-Addukte können bei höheren Temperaturen gegebenenfalls wieder in die Ausgangsstoffe zerfallen. Leichter flüchtige oder sich zersetzende Lewisbasen setzen
15 dabei die Phosphorsäuren frei.

Ein Beispiel für eine geeignete Lewis-Base ist 1-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP), das auch in erfindungsgemäßen beispielhaft wiedergegebenen Zusammensetzungen verwendet wird.

20 Gegenüber den bekannten, zuvor geschilderten Ätzmedien zur Ätzung von ITO, weisen auf Phosphorsäure basierende Ätzmedien erhebliche Vorteile auf:

- Das Ätzmedium kann in Form einer angedickten Paste auf das zu ätzende Substrat mittels eines Druckverfahrens selektiv appliziert werden. Auf die aufwendige Photolithographie kann verzichtet werden.
25
- Bedingt durch die sehr geringe Flüchtigkeit des Ätzmediums, das während des Ätzvorganges einen glasartigen Zustand („Phosphorsalzperle“) einnimmt, ist die Ätzrate auch von aufgedruckten geringsten Mengen an Ätzmedium über einen längeren Zeitraum hin konstant hoch. Wässrige oder auf anderen
30 Lösungsmitteln basierende Ätzmedien verlieren innerhalb von wenigen Minuten ihre Ätzkraft durch das Abdampfen des Lösungsmittels oder Ätzmediums fast vollständig.

- Die Ätzung kann durch Wärmeeintrag gestartet werden. Bei Raumtemperatur ist die Ätzrate sehr niedrig (<1 nm/min)
- Bei 180°C beträgt die Ätzrate in volloxydiertem Indium-Zinnoxid ca. 100 nm/min. Dem gegenüber beträgt die Ätzrate von Indium-Zinnoxid in 18 Gew. % Salzsäure lediglich 8 \AA/s ($=48$ nm/min), wie auf der Internetseite der Firma betelco (<http://www.betelco.com/sb/phd/pdf/chapter5.pdf> S. 128) beschrieben.
- Das Ätzmedium hat einen sehr geringen Dampfdruck. Dadurch ist es für die Umgebung nicht korrosiv. So können beispielsweise problemlos metallische Bauteile wie: Druckköpfe, Drucksiebe, usw., die mit dem Ätzmedium unmittelbar in Kontakt sind, verwendet werden.

In Druckversuchen mit hochauflösenden Siebdruckgeweben konnten Ätzlinienbreiten von $50 \mu\text{m}$ erreicht werden. Deutlich geringere Linienbreiten sind per Siebdruck kaum herzustellen, was im wesentlichen durch die zur Verfügung stehenden Siebdruckgewebe begründet ist. Für viele Anwendungen, beispielsweise Standard-TN-LCD's (7-Segment-Anzeigen u.ä.) ist diese Auflösung jedoch völlig ausreichend. Für höherwertige Displays, beispielsweise STN-Matrixanzeigen oder TFT-Matrix-Anzeigen, sind höhere Auflösungen notwendig.

Um höhere Auflösungen, bzw. feinere gedruckte Strukturen, herstellen zu können, sind andere Druckverfahren notwendig. Die klassischen Druckverfahren, wie beispielsweise Offsetdruck, Tampondruck u.ä. können auf den verwendeten Substraten, wie z. B. dünnen Glasscheiben, entweder nicht eingesetzt werden, oder es kann mit ihrer Hilfe nicht die gewünschte Auflösung erreicht werden.

Ein brauchbares Druckverfahren stellt der Inkjet-Druck dar. Beispielsweise stellt die Firma Litrex (Peasanton, CA, USA) hochauflösende industrielle Inkjet-Drucker her.

Mit dem Litrex 120 Inkjet-Printer ist es möglich einzelne Ätzmedientropfen von 10 Picoliter Volumen mit $\pm 10 \mu\text{m}$ Positioniergenauigkeit berührungslos auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat zu applizieren. Mit dem Gerät können so Linienbreiten bis

herab auf 30 µm in ITO geätzt werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzmedien.

5 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

10 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, sowie der korrespondierenden Anmeldung DE 10 2005 035 255.3, eingereicht am 25.07.2005, sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

15 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese Beispiele dienen auch zur Veranschaulichung möglicher Varianten. Aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips sind die Beispiele jedoch nicht geeignet, den Schutzbereich der
20 vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

Beispiele:

25 Beispiel 1

Herstellung einer Ätzpaste für Indium-Zinnoxid

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus

176 g DI Wasser

30 271 g 1-Methyl-2-pyrrolidon

wird unter Rühren

446 g Phosphorsäure (85 %) zugegeben.

Anschließend wird unter starken Rühren
15g Hydroxyethylcellulose
Die klare homogene Mischung wird nun mit
293 g Vestosint Polyamidpulver
5 versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Die nun gebrauchsfertige Paste kann mit einem 260 Mesh
Edelstahlgewebe-Sieb verdruckt werden. Prinzipiell können auch
Polyester oder ähnlich Siebmaterialien verwendet werden.

10

Beispiel 2

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
181g DI Wasser
181g Ethylenglycol
15 98g 1-Methyl-2-pyrrolidon
wird unter Rühren
460 g Phosphorsäure (85 %) zugegeben.
Anschließend wird unter starken Rühren
17g Hydroxyethylcellulose
Die klare homogene Mischung wird nun mit
20 293 g Coathylene Polyethylenpulver
versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Die nun gebrauchsfertige Paste kann mit einem 260 Mesh
Edelstahlgewebe-Sieb verdruckt werden. Prinzipiell können auch
Polyester oder ähnlich Siebmaterialien verwendet werden.

25

Beispiel 3

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
176 g DI Wasser
30 271 g 1-Methyl-2-pyrrolidon
wird unter Rühren
446 g Phosphorsäure (85 %) zugegeben.

Anschließend wird unter starkem Rühren
32g Polyethylenglycol 1500
15g Hydroxyethylcellulose
Die klare homogene Mischung wird nun mit
5 271g Magnesiumsulfatpulver
versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Die nun gebrauchsfertige Paste kann mit einem 260 Mesh
Edelstahlgewebe-Sieb verdruckt werden. Prinzipiell können auch
10 Polyester oder ähnlich Siebmaterialien verwendet werden.

Hochauflösender Siebdruck auf ein ITO-beschichtetes Substrat

15 Für einen Druck- und Ätztest wurden folgende Parameter verwendet:

Sieb: Stahl – Sieb mit einer Maschenzahl von
260 mesh/inch und Fadendurchmesser von
20 µm und 15µm Emulsionsdicke.
Layout: 45µm Linien
Siebdruckmaschine: EKRA E1

20 Substrat: Glas mit 125nm ITO Schicht
Ätzung: 180°C für 120s erhitzt

Ergebnis: Die geätzte Linie hatte eine Breite von durchschnittlich 50 µm.

Inkjetdruck auf ein ITO-beschichtetes Substrat

25 Inkjet-printer: OTB
Druckkopf: XAAR Omnidot 760
Viskosität Ätzmedium: 7-10mPas (mit optimierter Ätzpaste)
Maximal Frequenz: 5,5 kHz
Maximum linear speed: 700mm/s
30 Pixel Auflösung: 1440 dpi
Abstand Druckkopf: 1mm

Substrat: Glas mit 125nm ITO Schicht

Ätzung: 180°C für 120s erhitzt

Ergebnis: Die geätzte Linie hatte eine Breite von <35 µm.

5

10

15

20

25

30

PATENTANSPRÜCHE

1. Ätzmedium zum Ätzen von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten, enthaltend mindestens ein Ätzmittel bestehend aus Phosphorsäure oder deren Salze oder Addukten der Phosphorsäure oder Gemischen aus Phosphorsäure mit Salzen der Phosphorsäure und/oder Addukten der Phosphorsäuren.
5
2. Ätzmedium gemäß Anspruch 1, enthaltend als aktive Komponente ortho-, meta-, pyro-, oligo- und/oder poly-Phosphorsäure, und/oder meta- Phosphorpentoxid oder deren Gemische.
10
3. Ätzmedium gemäß Anspruch 2 enthaltend ein oder mehrere verschiedene Ammoniumsalz(e) der Phosphorsäure und/oder mono- oder di- oder tri-Ester einer Phosphorsäure, die durch thermischen Energieeintrag die ätzende Phosphorsäure freisetzen.
15
4. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 - 3 in Pastenform, enthaltend außer mindestens einem Ätzmittel, Lösungsmittel, partikuläre und/oder lösliche anorganische und/oder organische Verdickungsmittel und gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler.
20
5. Verfahren zum Ätzen von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 - 4 mittels eines Druckverfahrens auf das zu ätzende Substrat aufgebracht wird.
25
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 -4 je nach Konsistenz durch Aufsprühen, Aufschleudern, Tauchen oder durch Drucken im
30

Sieb-, Schablonen-, Stempel-, Tampon- oder Tintenstrahldruck aufgebracht wird.

5 7. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen auf einer Heizplatte, in einem Konvektionsofen, durch IR-Strahlung, sichtbares Licht, UV-Strahlung, oder Mikrowelle erfolgt.

10 8. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 - 7 zur Strukturierung von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten zur Herstellung von Solarzellen.

15 9. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 - 7 zur Strukturierung von oxidischen, transparenten, leitfähigen Schichten zur Herstellung von Flachbildschirmen.

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/006444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C15/00		
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) C03C C09K H01L		
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, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y X	US 4 348 255 A (SCHMIDT ET AL) 7 September 1982 (1982-09-07) column 1, line 7 - line 12 column 2, line 14 - line 47; claims 1-8; example 1 ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -& JP 11 071135 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 16 March 1999 (1999-03-16) abstract ----- -/--	1,4-9 2,3 1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 <p align="center">12 September 2006</p>	Date of mailing of the international search report <p align="center">25/09/2006</p>	
Name and mailing address of the ISA/ 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	Authorized officer <p align="center">Kervinen, Kaisa</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/006444

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1988-218799 XP002398031 & SU 1 366 489 A (MINSK WIRELESS ENG) 15 January 1988 (1988-01-15) abstract</p>	1-3
Y	<p>WO 03/034504 A (MERCK PATENT GMBH; KLEIN, SYLKE; KUEBELBECK, ARMIN; STOCKUM, WERNER; S) 24 April 2003 (2003-04-24)</p>	2,3
A	<p>claims</p>	1,4-9
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2002-245349 XP002398032 & JP 2001 176864 A (TOSHIBA DENSHI ENG KK) 29 June 2001 (2001-06-29) abstract</p>	1-3
A	<p>WO 01/83391 A (MERCK PATENT GMBH; KLEIN, SYLKE; HEIDER, LILIA; ZIELINSKI, CLAUDIA; KU) 8 November 2001 (2001-11-08)</p>	1-9
A	<p>US 5 830 375 A (HUANG ET AL) 3 November 1998 (1998-11-03) claims</p>	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/006444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4348255	A	07-09-1982	DE 2929589 A1	22-01-1981
			DE 3066926 D1	19-04-1984
			EP 0022279 A1	14-01-1981
			HK 82184 A	09-11-1984
			JP 56013789 A	10-02-1981
JP 11071135	A	16-03-1999	NONE	
SU 1366489	A	15-01-1988	NONE	
WO 03034504	A	24-04-2003	DE 10150040 A1	17-04-2003
			EP 1435116 A1	07-07-2004
			JP 2005506705 T	03-03-2005
			US 2004242019 A1	02-12-2004
JP 2001176864	A	29-06-2001	NONE	
WO 0183391	A	08-11-2001	AU 4251001 A	12-11-2001
			CA 2407530 A1	25-10-2002
			CN 1426381 A	25-06-2003
			EP 1276701 A1	22-01-2003
			JP 2003531807 T	28-10-2003
			MX PA02010634 A	10-03-2003
			PL 358687 A1	09-08-2004
			RU 2274615 C2	20-04-2006
			US 2003160026 A1	28-08-2003
US 5830375	A	03-11-1998	US 5938885 A	17-08-1999
			US 6107642 A	22-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006444

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C03C15/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C03C C09K H01L

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, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 348 255 A (SCHMIDT ET AL) 7. September 1982 (1982-09-07)	1,4-9
Y	Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 12 Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 47; Ansprüche 1-8; Beispiel 1	2,3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) -& JP 11 071135 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 16. März 1999 (1999-03-16) Zusammenfassung	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

12. September 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Kervinen, Kaisa

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/006444

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1988-218799 XP002398031 & SU 1 366 489 A (MINSK WIRELESS ENG) 15. Januar 1988 (1988-01-15) Zusammenfassung</p>	1-3
Y	<p>WO 03/034504 A (MERCK PATENT GMBH; KLEIN, SYLKE; KUEBELBECK, ARMIN; STOCKUM, WERNER; S) 24. April 2003 (2003-04-24)</p>	2,3
A	<p>Ansprüche</p>	1,4-9
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2002-245349 XP002398032 & JP 2001 176864 A (TOSHIBA DENSHI ENG KK) 29. Juni 2001 (2001-06-29) Zusammenfassung</p>	1-3
A	<p>WO 01/83391 A (MERCK PATENT GMBH; KLEIN, SYLKE; HEIDER, LILIA; ZIELINSKI, CLAUDIA; KU) 8. November 2001 (2001-11-08) Ansprüche</p>	1-9
A	<p>US 5 830 375 A (HUANG ET AL) 3. November 1998 (1998-11-03) Ansprüche</p>	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006444

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4348255	A	07-09-1982	DE 2929589 A1	22-01-1981
			DE 3066926 D1	19-04-1984
			EP 0022279 A1	14-01-1981
			HK 82184 A	09-11-1984
			JP 56013789 A	10-02-1981
JP 11071135	A	16-03-1999	KEINE	
SU 1366489	A	15-01-1988	KEINE	
WO 03034504	A	24-04-2003	DE 10150040 A1	17-04-2003
			EP 1435116 A1	07-07-2004
			JP 2005506705 T	03-03-2005
			US 2004242019 A1	02-12-2004
JP 2001176864	A	29-06-2001	KEINE	
WO 0183391	A	08-11-2001	AU 4251001 A	12-11-2001
			CA 2407530 A1	25-10-2002
			CN 1426381 A	25-06-2003
			EP 1276701 A1	22-01-2003
			JP 2003531807 T	28-10-2003
			MX PA02010634 A	10-03-2003
			PL 358687 A1	09-08-2004
			RU 2274615 C2	20-04-2006
			US 2003160026 A1	28-08-2003
US 5830375	A	03-11-1998	US 5938885 A	17-08-1999
			US 6107642 A	22-08-2000