

(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
24. Januar 2013 (24.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/010612 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H05K 3/06 (2006.01) *C03C 15/00* (2006.01)
C09K 13/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/002569
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
19. Juni 2012 (19.06.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11005862.5 18. Juli 2011 (18.07.2011) EP
- (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):** **DOLL, Oliver** [DE/DE]; Nibelungenstrasse 113, 63128 Dietzenbach (DE). **KOEHLER, Ingo** [DE/DE]; Dilshoferstrasse 29, 64354 Reinheim (DE). **MATUSCHEK, Christian** [DE/DE]; Huswertstrasse 26, 60435 Frankfurt am Main (DE). **STOCKUM, Werner** [DE/DE]; Waldstrasse 59, 64354 Reinheim (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** STRUCTURING ANTISTATIC AND ANTIREFLECTION COATINGS AND CORRESPONDING STACKED LAYERS

(54) **Bezeichnung :** STRUKTURIERUNG VON ANTISTATISCHEN UND ANTIREFLEKTIONS BESCHICHTUNGEN UND VON ENTSPRECHENDEN STAPELSCHICHTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to compositions which are particularly well suited to etching and structuring transparent, conductive antireflection coatings and corresponding stacked layers, which are preferably contained in touch-sensitive monitors or display elements. The latter are generally also designated touch-sensitive displays, touch-panels or touch screens. In particular, these are compositions by means of which fine structures can be etched selectively in conductive transparent oxidic layers and in corresponding stacked layers.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche besonders gut geeignet sind zum Ätzen und Strukturieren von transparenten, leitfähigen Antirefleksionsbeschichtungen und von entsprechenden Stapelschichten, die vorzugsweise in berührungsempfindlichen Bildschirmen oder Anzeigeelementen enthalten sind. Letztere werden allgemein auch als berührungssensitive Displays, Touch-Panels oder Touch Screens bezeichnet. Im speziellen handelt es sich um Zusammensetzungen, durch die selektiv feine Strukturen in leitfähige transparente oxidische Schichten und in entsprechende Schichtstapel geätzt werden können.



WO 2013/010612 A1

Strukturierung von antistatischen und Anti-reflektionsbeschichtungen und von entsprechenden Stapelschichten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue siebdruck- oder dispensierfähige
homogene Zusammensetzungen mit nichtnewtonschem Fließverhalten,
welche besonders gut geeignet sind zum Ätzen und Strukturieren von
oxidischen transparenten oder oxidischen, transparenten, leitfähigen
Antireflektionsbeschichtungen und von entsprechenden Stapelschichten, die
10 vorzugsweise in berührungsempfindlichen Bildschirmen oder
Anzeigeelementen enthalten sind. Letztere werden allgemein auch als
berührungssensitive Displays, Touch-Panels oder Touch Screens
bezeichnet. Im speziellen handelt es sich um Zusammensetzungen, durch
die selektiv feine Strukturen in leitfähige transparente oxidische Schichten
15 und in entsprechende Schichtstapel geätzt werden können.

Entsprechende oxidische Schichtstrukturen und deren Strukturierung sind
beispielsweise auch für die Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD),
organischen lichtemittierenden Anzeigen (OLED), Dünnschichtsolarzellen
20 und –modulen erforderlich, sowie wie bereits gesagt von
berührungsempfindlichen und somit beispielsweise befehlsübermittelnden
elektrischen und elektronischen Anzeigeelementen (z. B. „Touch Panels“
und „Touch Screens“ [im Folgenden werden diese Begriffe synonym für
diese Art elektronischer Bauteile und Komponenten Anwendung finden]).

25

Stand der Technik

Im Allgemeinen weisen moderne Ein- und Ausgabegeräte, insbesondere die
für den privaten Gebrauch, sogenannte Touchscreens auf. Dabei handelt es
30 sich um berührungsempfindliche Bildschirme, welche im Sprachgebrauch
auch als Tastschirme, Berührungsbildschirme, Sensorbildschirme oder
Touch-Panels bezeichnet werden. Durch Berühren von Teilen eines Bildes
auf dem Schirm wird dabei der Programmablauf eines technischen Gerätes,
meist eines Computers, direkt gesteuert. Handys, Tablet-PCs und andere
Anzeigegeräte können damit ausgestattet sein. Üblicherweise handelt es
35 sich bei den berührungsempfindlichen Bildschirmen um Flüssigkristall-

anzeigen. Im Folgenden wird daher von berührungsempfindlichen LC-Displays gesprochen.

5 Ein LC-Display besteht im Wesentlichen aus zwei mit leitfähigen, transparenten oxidischen Schichten versehenen Glasplatten. Meist handelt es sich um Indium-Zinn-Oxid-Schichten (ITO Schichten). Zwischen den dünnen beschichteten Glasplatten befindet sich eine Flüssigkristallschicht, welche durch Anlegen einer Spannung ihre Lichtdurchlässigkeit verändert. Durch Verwendung von Abstandshaltern wird die Berührung der ITO

10 Vorderseite und Rückseite vermieden. Für die Darstellung von Zeichen, Symbolen oder sonstigen Mustern ist es erforderlich, die transparente leitfähige Schicht auf der Glasscheibe zu strukturieren. Erst durch die Strukturierung wird es möglich, selektiv Bereiche innerhalb des Displays anzusteuern.

15 Die für die Displayherstellung verwendeten Glasscheiben und/oder Kunststofffolien bzw. Polymerfilme und -folien, vorzugsweise solchen aus Polyethylenterephthalat (PET), haben üblicherweise eine einseitige ITO Schichtdicke im Bereich von 20 bis 200 nm, in den meisten Fällen im

20 Bereich von 30 bis 130 nm. Im folgenden Kontext werden, wenn auch nicht explizit erwähnt, unter Trägermaterialien für eingangs definierte anorganische Oberflächen solche Materialien verstanden, die der zuvor getroffenen Definition genügen: also entweder Glasscheiben und/oder Polymerfolien, vorzugsweise, jedoch nicht ausschließlich, solche aus PET

25 und/oder Polyethylenaphthalindicarboxylat (PEN) darstellen.

Alternativ zur Verwendung von Indiumzinnoxid als oxidischen, transparenten, leitfähigem Material ist die Anwendung und damit dessen Substitution durch FTO (fluordotiertes Zinnoxid) möglich und aufgrund des stark zunehmendem

30 Rohstoffpreises für Indium aus Kostengesichtspunkten attraktiv. FTO gehört zu der ersten Generation großtechnisch herstellbarer transparenter, leitfähiger Oxide. Entsprechende Abscheidetechnologien und Herstellweise sind aus diesem Grund sehr gut bekannt. So kann FTO beispielsweise sehr kosteneffizient mittels pyrolytischen Verfahren auf Glassubstraten

35 abgeschieden werden. Substrate mit geringerer Temperaturbeanspruch-

barkeit können zum Beispiel mittels CDV (chemical vapour deposition) mit FTO versehen werden.

5 Im Verlauf der Displayfertigung wird in mehreren Prozessschritten die transparente leitfähige Schicht auf den Glasscheiben strukturiert. Hierzu wird das dem Fachmann bekannte Verfahren der Photolithographie eingesetzt.

10 Unter anorganischen Oberflächen werden in der vorliegenden Beschreibung oxidische Verbindungen verstanden, welche durch Zusatz eines Dotierstoffes entweder eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und Beibehaltung der optischen Transparenz aufweisen oder unter Verzicht genannter Dotierung sonstige dünne funktionale Schichten auszubilden vermögen, die Teil eines Gesamtsystems sein können, welches seinerseits aus der Abfolge mehrerer, in besonderer Weise auch alternierender,
15 anorganischer Oberflächen bestehen kann. Hierunter fallen die dem Fachmann bekannten Schichtsysteme aus:

- 20 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)
- Bor dotiertes Zinkoxid
- Gallium dotiertes Zinkoxid (GZO)

25 Dem Fachmann ist bekannt, Indiumzinnoxid per Kathodenzerstäubung (Sputtern) abzuscheiden.

Auch durch nasschemische Beschichtung (Sol-Gel Tauchverfahren) unter Verwendung eines flüssigen oder gelösten festen Precursors in einem
30 Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch können ITO-Schichten mit einer ausreichenden Leitfähigkeit erhalten werden. Diese flüssigen Zusammensetzungen werden meist, jedoch nicht ausschließlich, per Spin-Coating auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen. Als alternative Depositionsverfahren seien beispielhaft der Rollendruck und die
35 Schlitzdüsenbeschichtung genannt. Dem Fachmann sind diese Zusammensetzungen als Spin-on-Glass Systeme (SOG) bekannt.

Die Anwendung oxidischer, transparenter und oxidischer, transparenter leitfähiger Schichten (anorganische Oberflächen) ist nicht ausschließlich auf die Ausbildung geeigneter Elektroden auf inerten Trägermaterialien (vgl. obenstehende Definition) beschränkt. In der Literatur werden solche

5 Schichten bzw. deren Schichtenstapel teilweise als funktionelle Bestandteile oben erwähnter Bauelemente beschrieben, die dem Zweck der Entspiegelung (Antirefektionsschichten) von Touch Screens dienen können. Zu diesem Zwecke können Schichten oxidischer Materialien mit

10 vergleichsweise hohem Brechungsindex (n), wie beispielsweise bestehend aus Nb_2O_5 ($n = 2,37$), ZrO_2 (2,06), Y_2O_3 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Ta_2O_5 ($n = 2,17$), Pr_2O_3 , Al_2O_3 und/oder TiO_2 (2,45) sowie ITO ($n \sim 2.0$) und Mischungen genannter Materialien, in manchen Fällen in Verbindung mit

15 Zwischenschichten bestehend aus Materialien mit vergleichsweise niedrigem Brechungsindex, wie SiO_2 ($n = 1,47$), SiN_x und/oder SiN_xO_y , unter Beibehaltung eines hohen Transmissionsgrades zum Einsatz gelangen (vgl. beispielsweise US 7,724,241, B2; US 2007/0166522 A1; US 2010/0065342; TW 20090140990; D. R. Gibson, I. Brinkley, E. M. Waddell, XYZ,).

20 Darüberhinaus können Schichtabfolgen (Schichtenstapel) der aufgezählten oxidischen Materialien Anwendung zur Erzeugung von antirefektiv und antistatisch wirksamen Einheiten bei der Herstellung von Touch Panels finden (C. Haixing, H. Yuyong, X. Xuanqian, B. Shengyuan, Chinese Optical Letters, 8, 2010, 201).

In der Literatur wird Nb_2O_5 als ungewöhnliches Material beschrieben:

25 einerseits wird es als keramisches Material beschrieben, welches jedoch eine „Bulk“-Leitfähigkeit annähernd gleich derer normaler Metalle aufweisen kann. Des Weiteren bildet es sehr stabile, qualitativ hochwertige dielektrische Filme aus (W. Millman, T. Zednicek, Niobium Oxide Capacitors Brings High Performance to a Wide Range of Electronic Applications, Proceedings of the Electronic Components Industry Association, CARTS Europe 2007).

30

Nun weist aber ein berührungssensitives Display eine umso bessere Qualität auf, je weniger das einfallende Licht reflektiert wird und je lichtdurchlässiger

35 die durch Berührung elektrisch aktivierbaren Schichten, einschließlich der flexiblen Polymerschicht sind.

Aufgrund seiner in dieser Hinsicht vorteilhaften Eigenschaften und seiner Leitfähigkeit bekommen Nb_2O_5 -Schichten in der Herstellung von entsprechenden elektronischen Komponenten immer größere Bedeutung. Dieses gilt insbesondere für die Herstellung von berührungssensitiven
5 Bildschirmen, zumal Nb_2O_5 -Schichten sich auf flexiblen Schichten als stabil erwiesen haben. Diese in der Herstellung und Anwendung von solchen Bildschirmen vorteilhaften Eigenschaften weisen auch Beschichtungen aus $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ auf. Daher bekommen Nb_2O_5 - und $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Beschichtungen eine zunehmend größere Bedeutung. Je nach Einsatzgebiet und abhängig
10 von den äußeren Bedingungen, wie Temperatur und dgl., befinden sich diese Beschichtungen damit in Konkurrenz mit $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - oder fluordotierte Zinnoxid-Schichten (FTO-Schichten), die für denselben Zweck einsetzbar sind. Gegenüber Schichten aus TiO_2 weisen Nb_2O_5 -Schichten eine bessere Leitfähigkeit aus. Daher wird in der Literatur die Verwendung von Nb_2O_5 als
15 Ersatz für das herkömmlicherweise verwendete TiO_2 als Elektrodenmaterial bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen diskutiert (Le Viet et. Al. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 21795-21800; "Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph").

20 In US 2009/0188726 A1 wird ein Touch-Panel mit verbesserter Übertragung und verminderter Reflektion beschrieben, welches transparente, leitfähige Antirefleksionsbeschichtungen und entsprechenden Stapelschichten aufweist, worin transparente leitfähige Schichten mit hohen und niedrigen Brechungsindizes miteinander kombiniert sind. In den Stapelschichten
25 können Schichten aus Niobium-, Titan-, Tantal-, Zirkon-, Silizium- und Magnesiumoxide oder entsprechender Mischoxide miteinander kombiniert sein, und zwar derart, dass durch Kombination von Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes die Reflektion verringert wird. In dieser Kombination sind die Brechungsindizes der flexiblen Substratschicht und
30 einer Schicht Luft zwischen der ersten und der zweiten transparenten leitfähigen Oxidschicht mit einbezogen.

Auch in US 7,724,241 B2 werden Nb_2O_5 -Schichten zur Minderung der Reflektion als leitfähige Schicht mit hohem Brechungsindex eingesetzt.

Aber für die Verwendbarkeit solcher Schichten in berührungssensitiven Displays sind nicht nur die Eigenschaften hinsichtlich der Reflektion und Brechung des Lichts von Bedeutung. Auch die Oberflächenbeschaffenheit und die Beständigkeit bei Krümmung des Trägermaterials sind von Bedeutung. Auch in dieser Hinsicht haben sich Nb₂O₅-Schichten als
5 geeignet erwiesen, so dass solche Schichten in neueren Geräten vermehrt Verwendung finden.

Bei der Herstellung von Touch Panels wiederum kann es notwendig
10 erscheinen, dass entweder die antirefektiv oder die antirefektiv und antistatisch wirksamen Schichtenstapel, zum Beispiel in nachfolgenden Prozessschritten, vorzugsweise vor deren Verkapselung in das fertige Gesamtbauteil, im Randbereich entschichtet werden müssen. Unter
15 Entschichtung ist in diesem Zusammenhang das Entfernen des oxidischen Schichtenstaples von dem hinteren Trägermaterial zu verstehen.

Außerdem müssen entsprechende Schichtenstapel, um zweckgemäß in entsprechenden berührungssensitiven Displays funktionieren zu können, strukturiert sein, so dass das durch Berührung entstehende Signal auf dem
20 Display lokalisiert werden kann und vom Computerprogramm verarbeitet werden kann.

Alternativ zur Photolithographie hat sich in den letzten Jahren die
25 Strukturierung mit Hilfe eines LASER-Strahls als Verfahren etabliert.

Bei den lasergestützten Strukturierungsverfahren rastert der Laserstrahl die zu entfernenden Bereiche Punkt für Punkt bzw. Linie für Linie in einem vektororientierten System ab. An den mit dem LASER-Strahl abgetasteten
30 Stellen werden die anorganischen Oberflächen durch die hohe Energiedichte des LASER-Strahls spontan verdampft (Ablation). Das Verfahren ist recht gut zur Strukturierung einfacher Geometrien geeignet. Weniger geeignet ist es bei komplexeren Strukturen und v.a. bei dem Entfernen größerer Flächen genannter anorganischer Oberflächen.

35 In einigen Anwendungen, wie beispielsweise der Strukturierung von transparenten leitfähigen Schichten für OLED-Displays, ist die LASER-

Strukturierung prinzipiell schlecht geeignet: Verdampfendes transparentes leitfähiges Material schlägt sich in unmittelbarer Umgebung auf dem Substrat nieder und erhöht in diesen Randbereichen die Schichtdicke der transparenten leitfähigen Beschichtung. Dies ist für die weiteren
5 Prozessschritte, bei denen eine möglichst plane Oberfläche gefordert ist, ein erhebliches Problem.

Einen Überblick über verschiedene Ätzverfahren findet man in
[1] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1;
10 [2] J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1
[3] M. Köhler „Ätzverfahren für die Mikrotechnik“, Wiley VCH 1983.

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

Gemäß Angaben aus der Literatur kann Nb_2O_5 mit Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure als auch Säuremischungen, bestehend aus Flusssäure und Salpetersäure, geätzt werden (Handbook of Metal Etchants, CRC Press, 1991, Herausgeber: P. Walker, W. H. Tran). Alkalische Ätzmittel werden nicht beschrieben; im Gegenteil Nb_2O_5 wird als stabil gegenüber Wasser und unkomplexierend wirkenden Alkalien dargestellt. Im Schmelzfluss kann Nb_2O_5 mit Alkalicarbonaten geätzt werden.
20 Diese Stabilität drückt sich u. a. in dem als Fig. 1 dargestellten Pourbaix-Diagramm aus.
25

Aufgabenstellung

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein neues, kostengünstiges und einfach durchführbares Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch das auf einem Trägermaterial (Glas oder Siliziumschicht) aufgebrachte transparenten leitfähigen Schichten aus Nb_2O_5 - und $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - oder Fluor dotierte TiO_2 (FTO), ITO, zum Herstellen
35 von OLED Displays, Touch Screens, TFT Displays oder Dünnschicht-Solarzellen geätzt werden können. Somit ist es auch eine Aufgabe der

vorliegenden Erfindung, neue, kostengünstige Ätzpasten zum Ätzen von anorganischen Schichten zur Verfügung zu stellen. Nach dem Ätzen unter Einwirkung von Wärme sollten sich diese neuen Ätzmedien in einfacher Weise, ohne Rückstände zu hinterlassen, von den behandelten Oberflächen entfernen lassen.

Beschreibung der Erfindung

Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zum Ätzen und Strukturieren von antistatischen Beschichtungen und von Antirefleksionsbeschichtungen, sowie von entsprechenden oxidischen, transparenten Schichtenstapeln, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine alkalische Ätzzusammensetzung selektiv auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht wird und die Ätzzusammensetzung durch Energieeintrag aktiviert wird und nach erfolgter Ätzung Reste der Ätzzusammensetzung mit Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser entfernt werden.

Durch das vorliegende Verfahren können unerwarteter Weise Schichten, gegebenenfalls Stapelschichten aus oxidischen, transparenten Nb_2O_5 - und $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - oder Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO), ITO-Schichten (Indium-Zinn-Oxid) in einem Schritt geätzt werden, ohne dass das unterliegende Substrat mit geätzt wird. Gute Ergebnisse werden in dem Verfahren durch alkalische Ätzpasten erzielt, die eine Viskosität im Bereich von 5 bis 100 Pa*s, bevorzugt von 5 bis 50 Pa*s, bei einer Scherrate von 25 s^{-1} aufweisen, die erfindungsgemäß in Dispensertechnik oder im Siebdruck auf die zu ätzenden Oberflächen aufgebracht wird.

Der Ätzschritt erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 270°C, besonders bevorzugt Bereich von 100 bis 250 °C. Überraschend gute Ergebnisse werden durch Verwendung einer Ätzzusammensetzung erzielt, die ein alkalisches Ätzmittel ausgewählt aus der Gruppe KOH und NaOH enthält und ein nicht-Newtonsches Fließverhalten aufweist. In dieser besonders gut geeigneten Ätzzusammensetzung ist das alkalische Ätzmittel in einer Menge von 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 33 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 35 bis 37 Gew.-%

5 enthalten. Darüber hinaus enthält die Ätzzusammensetzung Lösungsmittel in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 35 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 53 – 62 Gew.-%. Gute Ätzergebnisse werden mit entsprechenden Ätzzusammensetzungen erzielt, die Verdickungsmittel in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 -10 Gew.-% enthalten.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues entweder siebdruck- oder dispensierfähiges homogenes Ätzmedium mit nichtnewtonschem Fließverhalten zum Ätzen von oxidischen transparenten und oxidisch transparenten leitfähigen Schichten und Schichtenstapeln, beispielsweise für die Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (LCD), organischen lichtemittierenden Anzeigen (OLED), Dünnschichtsolarzellen und –modulen sowie die von berührungsempfindlichen und somit beispielsweise befehlsübermittelnden elektrischen und elektronischen Anzeigeelementen (z. B. „Touch Panels“ und „Touch Screens“.

20

Durch Versuche wurde nun gefunden, dass sich durch die Verwendung ausgewählter Verdicker in Gegenwart alkalischer Ätzmittel sowie, sofern erforderlich, durch den Zusatz von partikulären Zusatzstoffen Pasten erzeugen lassen, die die oben definierten anorganischen Oberflächen ätzen können. Infolge der Auswahl der zur Pastenformulierung erforderlichen Zuschlagskomponenten kann durch chemische Wechselwirkungen mit den übrigen Bestandteilen des Ätzmediums ein strukturviskoses und/oder thixotropes gel-ähnliches Netzwerk ausgebildet werden. Diese neuen gelartigen Pasten zeigen in Abhängigkeit von ihrer individuellen Formulierung besonders hervorragende Eigenschaften für die Pastenapplikation entweder mittels Dispensertechnik oder Siebdruck.

30

Bei geeigneter Wahl der zugesetzten, verdickend wirkenden Komponenten, beispielsweise von Gelbildnern, kann gegebenenfalls sogar ganz auf die

35

Zugabe eines partikulären Zuschlagsstoffes verzichtet werden, welcher üblicherweise in bekannten partikelhaltigen Pasten homogen suspendiert ist.

5 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird also durch die Bereitstellung eines neuen druckbaren Ätzmediums mit nicht-Newtonschen Fließverhalten in Form einer Ätzpaste zum Ätzen der oben definierten anorganischen Oberflächen gelöst. Diese erfindungsgemäßen Pasten enthalten, wenn erforderlich, Verdicker und partikuläre Zuschlagsstoffe, bestehend aus einem Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe funktionalisierter

10 Polyacrylsäuren und -derivaten, sowie deren Copolymeren, Carboxymethylcellulosen, fluoridierte Polymere (PTFE, PVDF u. a.), und mikronisierte Wachse, wie beispielsweise Polypropylen und dessen funktionalisierte Derivate, Polyethylen und dessen funktionalisierte Derivate, homologe längerkettigere Polyolefine, sowie deren funktionalisierte und

15 unfunktionalisierte Co-Polymere, zuvor erwähnte mikronisierte Wachse, deren Oberflächen nach der Herstellung einer postoxidativen Behandlung unterworfen wurden, silicatische, ino-, Ketten-, Schicht- und Tectosilicaten, nano- bis mikroskalige, oxidische, keramische Partikel, Siliciumcarbid, Bornitrid, Siliciumnitrid, mikroskalig pulverisierte inerte und in flüssiger Phase unlösliche Salze.

20

Zwingend enthalten die erfindungsgemäßen Ätzpasten neben anderen Komponenten mindestens eine ätzenden Komponente, mindestens ein Lösungsmittel, mindestens eine Verdickungsmittels, sowie gegebenenfalls

25 Additive, wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler.

Bei der enthaltenen ätzenden Komponente handelt es sich um ein alkalisches Ätzmittel, vorzugsweise KOH oder NaOH. Erfindungsgemäße

30 Zusammensetzungen enthalten alkalisches Ätzmittel in einer Menge von 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 33 bis 40 Gew.-%. Besonders gute Ätzergebnisse werden gefunden, wenn das Ätzmittel in einer Menge von 35 bis 37 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten ist.

35 Das enthaltene Ätzmittel ist üblicherweise gelöst in mindestens einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser und insbesondere

kurzkettige Alkohole mit bis zu 8 C-Atomen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und deren Isomere. Als Lösungsmittel können aber auch Polyalkohole zugesetzt sein, wie z. B. Glykol, Glycerin, Butandiol, Dihydroxypropylalkohol, oder Polyethylenglykol und ähnliche. Gut geeignet sind in diesem Zusammenhang hochsiedende Alkohole, wenn bei hohen Temperaturen geätzt wird. Es können darüber hinaus aber auch andere geeignete Lösungsmittel in der Zusammensetzung enthalten sein. Insgesamt können in den Zusammensetzungen Lösungsmittel in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-% enthalten sein. Vorzugsweise sind in den Zusammensetzungen Lösungsmittel in einer Menge von 35 bis 65 Gew.-% enthalten, und besonders bevorzugt in einer Menge von 53 – 62 Gew.-%.

Neben Ätzmittel und Lösungsmitteln enthalten die Zusammensetzungen die oben genannten Verdickungsmittel. Sie können in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthalten sein. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% zugefügt. Besonders gute Ätzergebnisse werden erzielt, wenn Verdickungsmittel in einer Menge von 1 -10 Gew.-% enthalten sind.

Außer den zwingend erforderlichen Komponenten können in den Ätzpastenzusammensetzungen weiterhin Additive für die Verbesserung des Druck- und Ätzergebnisses enthalten sein. Es kann sich dabei um Tenside, Entschäumer, und dergleichen handeln. Solche Additive können in einer Menge von 0,1 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Ätzmedium ist bei niedrigen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 50 °C wirksam. Es kann gegebenenfalls auch durch Energieeintrag aktiviert werden. Vorzugsweise wird es bei erhöhten Temperaturen eingesetzt zur Beschleunigung des Ätzevorgangs, so dass das Ätzen mit einem hohen Durchsatz erfolgen kann. Vorzugsweise wird daher das Ätzen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 270°C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 250 °C durchgeführt.

Erfindungsgemäß werden die neuen Ätzpasten mit thixotropen, nicht-Newtonschen Eigenschaften dazu verwendet, oxidische, transparente und/oder leitfähige Schichten, wie oben definiert, im Herstellungsprozess von

Produkten für OLED Displays, Touch-Panels oder -Screens, bzw. berührungssensitive Bildschirme, LC Displays oder für die Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik, von Solarzellen oder Photodioden in geeigneter Weise zu strukturieren. Hierzu wird die Paste in einem einzigen
5 Verfahrensschritt auf die zu ätzende Oberfläche in einer geeigneten Methode aufgedruckt und nach einer vorgegebenen Einwirkzeit wieder entfernt. Auf diese Weise wird die Fläche an den bedruckten Stellen geätzt und strukturiert, während nicht bedruckte Flächen im Originalzustand erhalten bleiben.

10

Bei der zu ätzenden Oberfläche kann es sich um eine Fläche oder Teilfläche aus oxidischem, transparentem und/oder leitfähigem Material handeln, wie oben als geeignet beschrieben, und/oder um eine Fläche oder Teilfläche einer entsprechenden porösen und nichtporösen Schicht aus oxidischem,
15 transparentem und/oder leitfähigem Material auf einem Trägermaterial.

Für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Substratoberfläche wird ein geeignetes Verfahren der Drucktechnik mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz genutzt. Insbesondere sind dem Fachmann hierfür als
20 geeignete Druckverfahren die Dispensertechnik, Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-Druckverfahren bekannt. Ein manuelles Auftragen ist ebenfalls möglich.

In Abhängigkeit von der Dispensertechnik, Sieb-, Schablonen-, Klischee-,
25 Stempelgestaltung bzw. Reservoiransteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten ganzflächig bzw. gemäß der Ätzstrukturvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist. Damit entfallen sämtliche sonst notwendigen
30 Maskierungs- und Lithographieschritte. Der Ätzvorgang kann mit oder ohne Energieeintrag, z.B. in Form von Wärmestrahlung (mit IR-Strahler) stattfinden.

Der eigentliche Ätzprozess wird anschließend durch Waschen der
35 Oberflächen mit Wasser und/oder einem geeigneten Lösungsmittel beendet. Und zwar werden nach erfolgter Ätzung die druckfähigen, Ätzpasten mit

nicht-newtonschem Fließverhalten von den geätzten Flächen mit einem geeigneten Lösungsmittel abgespült.

5 Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzpasten lassen sich also große Stückzahlen kostengünstig in einem geeigneten, automatisierten Prozess im industriellen Maßstab ätzen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Ätzpaste eine Viskosität in Abhängigkeit des Scherraten-Bereichs von beispielsweise 25 s^{-1} im Bereich von 5 bis 100 Pa*s, bevorzugt von 5 bis 50 Pa*s, auf. Die Viskosität ist dabei der stoffabhängige Anteil des Reibungswiderstands, der beim Verschieben benachbarter Flüssigkeitsschichten der Bewegung entgegenwirkt. Nach Newton ist der Scherwiderstand in einer
15 Flüssigkeitsschicht zwischen zwei parallel angeordneten und relativ zueinander bewegten Gleitflächen proportional dem Geschwindigkeits- bzw. Schergefälle G . Der Proportionalitätsfaktor ist eine Stoffkonstante, die als dynamische Viskosität bezeichnet wird und die die Dimension mPa*s hat. Bei newtonschen oder reinviskosen Flüssigkeiten ist der
20 Proportionalitätsfaktor druck- und temperaturabhängig, jedoch unabhängig von der auf die Flüssigkeit einwirkenden Scherrate bzw. dem Schergefälle. Dabei wird der Abhängigkeitsgrad von der stofflichen Zusammensetzung bestimmt.

25 Die ausgeprägteren strukturviskosen (Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der einwirkenden Scherrate) bzw. thixotropen Eigenschaften der Ätzpaste wirken sich besonders vorteilhaft für den Sieb- bzw. Schablonendruck aus und führen zu erheblich verbesserten Ergebnissen.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemässen Medien werden die Lösungsmittel, Ätzkomponenten, Verdickungsmittel und Additive nacheinander miteinander vermischt und ausreichend lange gerührt bis sich eine viskose Paste mit strukturviskosen und/oder thixotropen Eigenschaften gebildet hat. Das Verrühren kann unter Erwärmen auf eine geeignete Temperatur erfolgen. Üblicherweise werden die Komponenten bei Raumtemperatur miteinander
35 verrührt.

In den so hergestellten Ätzpasten sind die enthaltenen Komponenten so miteinander zusammengestellt, dass lagerstabile Zusammensetzungen vorliegen, die der Kunde auch nach einer Lagerzeit von mehreren Wochen bis mehreren Monaten ohne Qualitätsverlust, gegebenenfalls nach kurzem
5 Durchrühren direkt im Prozess einsetzen kann.

Bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen, druckfähigen Ätzpasten ergeben sich für die beschriebenen Verfahren zur Strukturierung von auf einem Trägermaterial (Glas oder Siliziumschicht) aufbrachten
10 transparenten leitfähigen Schichten aus Nb_2O_5 - und $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - oder Fluor dotierte Zinnoxid (FTO), ITO, zum Herstellen von OLED Displays, Touch Screens, TFT Displays oder Dünnschicht-Solarzellen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft
15 herausgestellt, dass mit Hilfe der erfindungsgemäßen Ätzpastenzusammensetzungen gezielt die transparenten, leitfähigen Schichtstapel gemeinsam geätzt und strukturiert werden können, wobei der Ätzvorgang nach dem Durchätzen dieser Schichtstapel gestoppt wird, so dass das lichtdurchlässige Substrat, vorzugsweise Glas, seine
20 Lichtdurchlässigkeit bewahrt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pasten können mittels Dispensertechnik aufgetragen werden. Hierbei wird die Paste in eine Kunststoffkartusche gefüllt. Auf die Kartusche wird eine Dispensernadel aufgedreht. Die
25 Kartusche wird über einen Druckluftschlauch mit der Dispensersteuerung verbunden. Die Paste kann nun mittels Druckluft durch die Dispensernadel gedrückt werden. Auf diese Weise kann die Paste als feine Linie auf ein Substrat, beispielsweise ein mit ITO-beschichtetes Glas, aufgetragen werden. Je nach Wahl des Nadelinnendurchmessers können verschieden
30 breite Pastenlinien erzeugt werden.

Eine weitere Möglichkeit des Pastenauftrags ist der Siebdruck und/oder der Schablonendruck.

35 Zum Aufbringen der Pasten auf die zu behandelnden Flächen können hierbei die Ätzpasten durch ein feinmaschiges Sieb, das die Druckschablone

enthält, gedruckt werden. Es kann sich bei dem Sieb um ein geätztes Metallsieb handeln.

5 Wird die Ätzpaste nach der Dickschichttechnik im Siebdruckverfahren aufgebracht, wie es im allgemeinen bei leitfähigen Metallpasten durchgeführt wird, kann anschliessend ein Einbrennen der Pasten erfolgen, wodurch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften festgelegt werden können. Es kann stattdessen bei Verwendung der erfindungsgemässen Ätzpasten das Einbrennen (durchfeuern durch die dielektrischen Schichten) auch entfallen, und die aufgetragenen Ätzpasten können nach einer bestimmten Einwirkzeit mit einem geeigneten Lösungsmittel, bzw. Lösungsmittelgemisch abgewaschen werden. Dabei wird der Ätzvorgang durch das Abwaschen gestoppt.

10 15 Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zum Ätzen und strukturieren von N_2O_5 - oder Nb_2O_5/SiO_2 -Schichten oder anderen transparenten, leitfähigen Schichtstapeln wird also die neue alkalische Ätzpaste in einem Dispenser- oder Siebdruckverfahren auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht. Zwar kann der Ätzvorgang auch ohne Erwärmen erfolgen, zur Aktivierung und Beschleunigung des Ätzschritts ist es möglich, die bedruckte Fläche durch Energieeintrag zu erhitzen, z.B. in Form von Wärmestrahlung (mit IR-Strahler).

20 25 Die vorliegende Beschreibung ermöglicht es dem Fachmann die Erfindung umfassend anzuwenden. Auch ohne weitere Ausführungen wird daher davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann.

30 Bei etwaigen Unklarheiten versteht es sich von selbst, die zitierten Veröffentlichungen und Patentliteratur heranzuziehen. Dementsprechend gelten diese Dokumente als Teil der Offenbarung der vorliegenden Beschreibung.

35

Beispiele

5 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 vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

10

Weiterhin versteht es sich für den Fachmann von selbst, dass sich sowohl in den gegebenen Beispielen als auch in der übrigen Beschreibung die in den Zusammensetzungen enthaltenen Komponentenmengen in der Summe immer nur zu 100 Gew. bzw. mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aufaddieren und nicht darüber hinausgehen können, auch wenn sich aus den angegebenen Prozentbereichen höhere Werte ergeben könnten. Sofern nichts anderes angegeben ist, gelten daher %-Angaben als Gew.- oder mol-%, mit Ausnahme von Verhältnissen, die in Volumenangaben wiedergegeben sind.

20

Die in den Beispielen und der Beschreibung sowie in den Ansprüchen gegebenen Temperaturen gelten immer in °C.

Beispiel 1

25

Ätzipaste bestehend aus homogenem Verdickungsmittel

Ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus:

30

205 g Kalilauge, 47 %
12 g Tripropylenglycolmonomethylether
2,5 g Polydimethoxysilan
35 g Wasser

35

wird unter Rühren mit 8 g Carbomer versetzt und für 2 Stunden nachgerührt. Die nun gebrauchsfertige Paste kann mittels Schablonendrucks verdrückt werden.

Beispiel 2

Ätzpaste bestehend aus homogenem Verdickungsmittel

5 Ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus:

205 g Kalilauge, 47 %

12 g Tripropylenglycolmonomethylether

2,5 g Polydimethoxysilan

35 g Wasser

10

wird unter Rühren mit 8 g Carbomer versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Anschliessend erfolgt die Zugabe von 4 g eines mikronisierten

Polypropylenwachses als auch die Zugabe von 1,7 g einer 30 %igen

Polyacrylsäuredispersion. Die Mischung wird für 30 Minuten unter starkem

15

Rühren homogenisiert. Die nun gebrauchsfertige Paste kann mittels

Schablonendrucks verdruckt werden.

20

Beispiel 3

Ätzpaste enthaltend homogen verteiltes Verdickungsmittel

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus:

25

80 g Kalilauge, 47 %

6 g 1,4-Butandiol

werden unter Rühren 5 g Carbomer, 15 g mikronisiertes Polypropylenwachs

und 7 g Bentonit hinzugefügt. Die Mischung wird 2 Stunden lang stark

30

gerührt, bis eine homogene Masse entsteht.

Beispiel 4

35

Mit einem Handrakel wird eine Paste gemäß Beispiel 3 auf ein Glassubstrat mit 25 nm dicker Nb₂O₅-Schicht aufgetragen. Die Nassfilmdicke beträgt

20 µm. Das Substrat wird für 1 Minute bei 100 °C auf einer Heizplatte behandelt. Im Anschluss daran wird die Paste mit einem Wasserstrahl von der Oberfläche entfernt und die Ätzung mit einem taktilen Oberflächenprofilometer charakterisiert.

5 (Fig. 2)

Beispiel 5

10 Mit einem Siebdrucker wird eine gemäß Beispiel 3 hergestellte Paste auf ein Substrat aus Glas, beschichtet mit einer 25 nm dicken Nb₂O₅- und einer 100 nm dicken SiO₂-Schicht mit einer Linienbreite von 100 µm aufgedruckt (30 µm Nassfilmdicke). Die bedruckte Probe wird für 4 Minuten bei 200 °C auf einer Heizplatte behandelt. Im Anschluss daran werden die Pastenreste mit

15 einem Wasserstrahl von der Oberfläche abgespült. Die Ätzung wird mit einem taktilen Oberflächenprofilometer charakterisiert.

(Fig. 3)

Beispiel 6

20 Mit einem Siebdrucker wird im Schablonendruck (50 µm Nassfilmdicke) eine gemäß Beispiel 3 hergestellte Paste auf ein Substrat aus Glas, beschichtet mit einem Schichtenstapel, bestehend aus SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂ und einer Gesamtdicke von 280 nm, mit einer Linienbreite von 250 µm gedruckt. Die bedruckte Probe wird für 5 Minuten bei 250 °C in einem Konvektionsofen

25 Wasserstrahl von der Oberfläche abgespült. Die Ätzung wird mit einem taktilen Oberflächenprofilometer charakterisiert.

(Fig. 4)

30

35

Beispiel 7

5 Mit einem Siebdrucker wird im Schablonendruck (50 μm Nassfilmdicke) eine
gemäß Beispiel 3 hergestellte Paste auf ein Substrat aus Glas, beschichtet
mit 70 nm FTO, mit verschiedenen Linienbreiten von 500 μm , 250 μm und
100 μm aufgedruckt. Die bedruckte Probe wird für 7 Minuten bei 250 °C in
einem Konvektionsofen behandelt. Im Anschluss daran werden die
10 Pastenreste mit einem Wasserstrahl von der Oberfläche abgespült. Die
Ätzung wird mit einem taktilen Oberflächenprofilometer charakterisiert.
(Fig. 5)

Beispiel 8

15 Mit einem Siebdrucker wird im Siebdruck (30 μm Nassfilmdicke) eine gemäß
Beispiel 3 hergestellte Paste auf ein Polymerfilmsubstrat, beschichtet mit
FTO, mit Linienbreiten von 100 μm aufgedruckt. Die bedruckte Probe wird
für 3 Minuten bei 100 °C in einem Konvektionsofen behandelt. Im Anschluss
daran werden die Pastenreste mit einem Wasserstrahl von der Oberfläche
abgespült. Die Ätzung wird mit einem taktilen Oberflächenprofilometer
20 charakterisiert.
(Fig. 6)

25

30

35

Erläuterungen zu den Abbildungen

Fig. 1:

5 Pourbaix-Diagramm für das System Nb – H₂O in Abwesenheit von komplexierend wirkenden Agentien (M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA, 1966).

Fig. 2:

10 In eine auf einer Glasplatte vorliegende Nb₂O₅-Schicht geätzte Stufe. Die mittlere Stufenhöhe gegenüber der unbehandelten Oberfläche beträgt 25 nm.

Fig. 3:

15 Die auf einer Glasplatte vorliegenden Nb₂O₅- und SiO₂-Schichten werden vollständig geätzt.

Fig. 4:

20 Die auf einer Glasplatte vorliegenden TiO₂- und SiO₂-Schichten werden vollständig geätzt.

Fig. 5:

Die auf einer Glasplatte vorliegenden FTO-Schicht wird vollständig geätzt.

25 Fig. 6:

Die auf einer Polymerfolie vorliegende FTO-Schicht wird vollständig geätzt. In dem geätzten Bereich lässt sich keine Leitfähigkeit mehr detektieren.

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Ätzen und Strukturieren von antistatischen Beschichtungen und von Antirefleksionsbeschichtungen, sowie von
5 entsprechenden oxidischen, transparenten Schichtenstapeln, dadurch gekennzeichnet, dass eine alkalische Ätzzusammensetzung selektiv auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht wird, die Ätzzusammensetzung durch Energieeintrag aktiviert wird und nach
10 erfolgter Ätzung Reste der Ätzzusammensetzung mit Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser, entfernt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine alkalische Ätzzusammensetzung selektiv auf die zu behandelnde
15 Oberfläche, bestehend aus Nb_2O_5 - und $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - oder Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO), ITO (Indium-Zinn-Oxid) aufgebracht wird, und diese Schichten, gegebenenfalls Stapelschichten, in einem Schritt geätzt werden, ohne dass das unterliegende Substrat mit geätzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
20 eine alkalische Ätzzusammensetzung selektiv auf die zu behandelnde Oberfläche eines oxidischen, transparenten Schichtenstapels aufgebracht wird und der Schichtenstapel in einem Schritt geätzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
25 gekennzeichnet, dass eine alkalische Ätzpaste mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 100 Pa*s, bevorzugt von 5 bis 50 Pa*s, bei einer Scherrate von 25 s^{-1} verwendet wird, und in Dispensertechnik oder Siebdruck auf die zu ätzenden Oberflächen aufgebracht wird.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ätzschritt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 270°C , besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 250°C , erfolgt.
- 35 6. Verwendung einer Ätzzusammensetzung in einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 5, welche ein alkalisches

Ätzmittel ausgewählt aus der Gruppe KOH und NaOH enthält und ein nicht-Newtonsches Fließverhalten aufweist.

- 5 7. Verwendung einer Ätzzusammensetzung gemäß Anspruch 6, welche ein alkalisches Ätzmittel in einer Menge von 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 33 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 35 bis 37 Gew.-% enthält.
- 10 8. Verwendung einer Ätzzusammensetzung gemäß Anspruch 6 oder 7, welche Lösungsmittel in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 35 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 53 – 62 Gew.-%, enthält.
- 15 9. Verwendung einer Ätzzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, welche Verdickungsmittel in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 -10 Gew.-% enthält.

20

25

30

35

Fig. 1

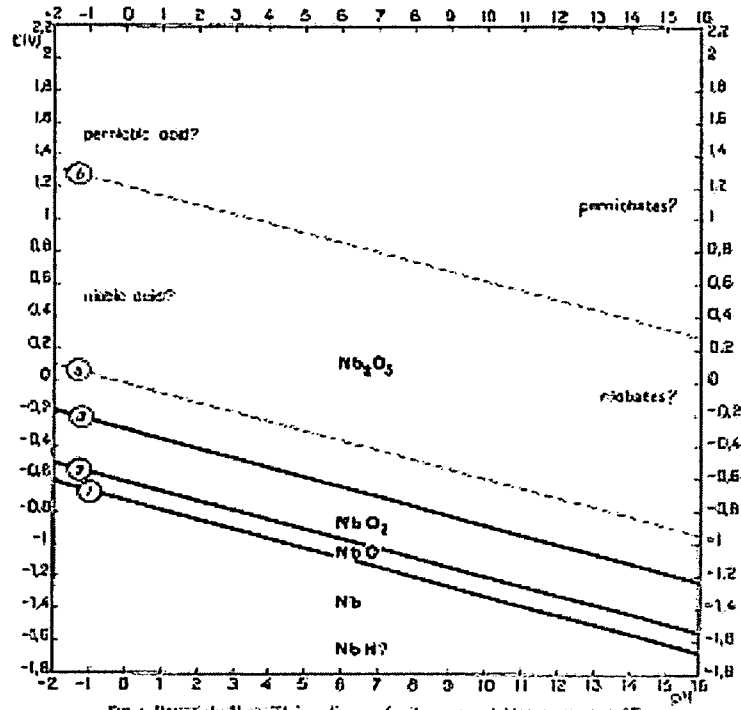


Fig. 2

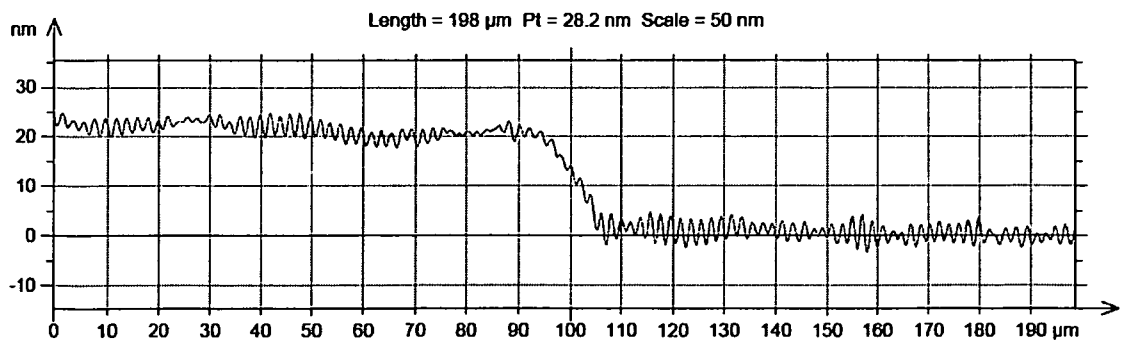


Fig. 3

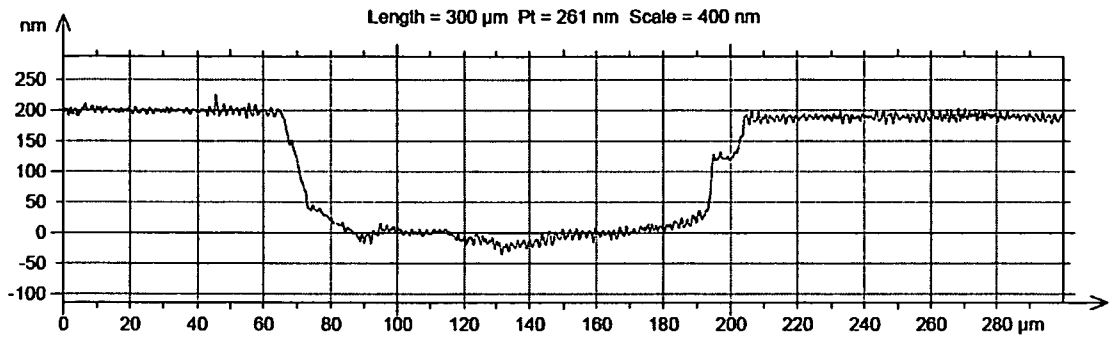
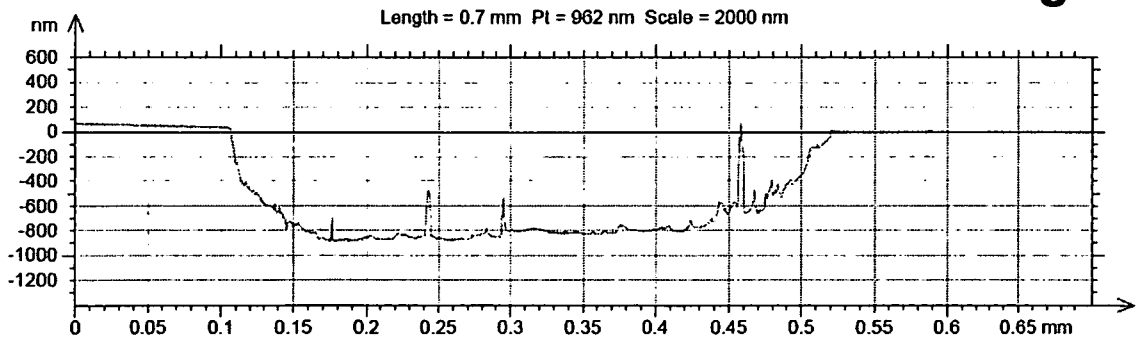


Fig. 4



3/3

Fig. 5

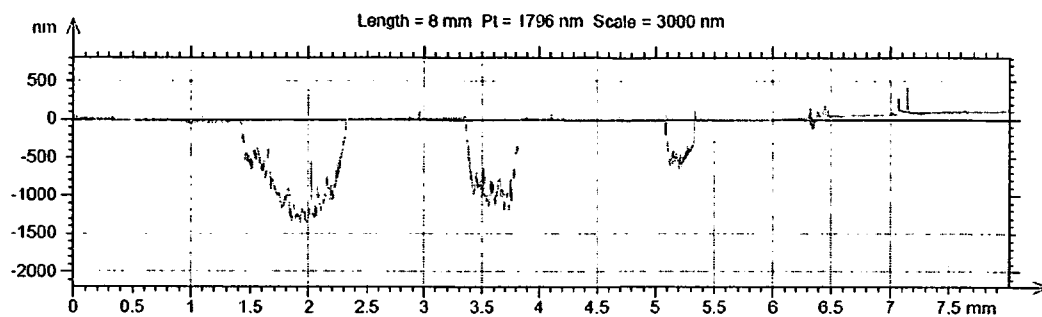


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H05K3/06 C09K13/02 C03C15/00
ADD.
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)
C09K H05K C03C

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/145098 A2 (HELMHOTZ ZENTRUM BERLIN FUER M [DE]; BELAIDI ABDELHAK [DE]; DITTRICH T) 4 December 2008 (2008-12-04) claim 1 -----	1-9
X	DATABASE WPI Week 199512 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-085216 XP002684611, & JP 7 010606 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13 January 1995 (1995-01-13) abstract -----	1-9
A	WO 01/83391 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KLEIN SYLKE [DE]; HEIDER LILIA [DE]; ZIELINSKI) 8 November 2001 (2001-11-08) page 9, paragraph 3 - page 10, paragraph 8 ----- -/--	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 5 October 2012	Date of mailing of the international search report 17/10/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Flügel, Alexander
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002569

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Verhalten von Nb205 gegenüber Laugen und Säuren" In: H. Lehl: "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Niob, Teil B1", 1970, XP007921115, page 78, the whole document -----	1-9
A	"Verhalten von Niob gegenüber Laugen" In: H. Lehl: "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Niob, Teil A", 1969, XP007921116, page 312, the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008145098	A2	04-12-2008	DE 102007025136 A1
			EP 2164813 A2
			WO 2008145098 A2

JP 7010606	A	13-01-1995	NONE

WO 0183391	A1	08-11-2001	AU 4251001 A
			AU 2001242510 B2
			CA 2407530 A1
			CN 1426381 A
			EP 1276701 A1
			HK 1053295 A1
			JP 2003531807 A
			MX PA02010634 A
			PL 358687 A1
			RU 2274615 C2
			TW I243801 B
			US 2003160026 A1
			WO 0183391 A1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H05K3/06 C09K13/02 C03C15/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K H05K C03C

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/145098 A2 (HELMHOTZ ZENTRUM BERLIN FUER M [DE]; BELAIDI ABDELHAK [DE]; DITTRICH T) 4. Dezember 2008 (2008-12-04) Anspruch 1 -----	1-9
X	DATABASE WPI Week 199512 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-085216 XP002684611, & JP 7 010606 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13. Januar 1995 (1995-01-13) Zusammenfassung -----	1-9
A	WO 01/83391 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KLEIN SYLKE [DE]; HEIDER LILIA [DE]; ZIELINSKI) 8. November 2001 (2001-11-08) Seite 9, Absatz 3 - Seite 10, Absatz 8 ----- -/--	1-9

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Oktober 2012	17/10/2012

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>"Verhalten von Nb205 gegenüber Laugen und Säuren"</p> <p>In: H. Lehl: "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Niob, Teil B1", 1970, XP007921115, Seite 78, das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9
A	<p>"Verhalten von Niob gegenüber Laugen"</p> <p>In: H. Lehl: "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Niob, Teil A", 1969, XP007921116, Seite 312, das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 2008145098	A2	04-12-2008	DE 102007025136 A1	11-12-2008
			EP 2164813 A2	24-03-2010
			WO 2008145098 A2	04-12-2008

JP 7010606	A	13-01-1995	KEINE	

WO 0183391	A1	08-11-2001	AU 4251001 A	12-11-2001
			AU 2001242510 B2	23-02-2006
			CA 2407530 A1	25-10-2002
			CN 1426381 A	25-06-2003
			EP 1276701 A1	22-01-2003
			HK 1053295 A1	11-01-2008
			JP 2003531807 A	28-10-2003
			MX PA02010634 A	10-03-2003
			PL 358687 A1	09-08-2004
			RU 2274615 C2	20-04-2006
			TW I243801 B	21-11-2005
			US 2003160026 A1	28-08-2003
			WO 0183391 A1	08-11-2001
