

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 099 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 18/12**

(21) Anmeldenummer: **98105597.3**

(22) Anmeldetag: **27.03.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.05.1997 DE 19719162**

(71) Anmelder:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Spanhel, Lubomir, Dr.rer.nat.
97082 Würzburg (DE)**
- **Hilgendorff, Michael, Dip.-Chem.
97070 Würzburg (DE)**
- **Müller, Gerd, Prof. Dr.
97084 Würzburg (DE)**

(74) Vertreter:

**Pfenning, Meinig & Partner
Mozartstrasse 17
80336 München (DE)**

(54) **Elektrisch leitende ZnO enthaltende Schichten auf Substrate und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft eine auf ein Substrat auf-
gebrachte ZnO-Elektronenleiterschicht, die aus trans-
parentem, nanokristallinem ZnO gebildet ist.

EP 0 877 099 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft elektrisch leitende ZnO enthaltende transparente Schichten auf Substraten, die in der elektronischen Industrie oder für verschiedene Sensoren eingesetzt werden können und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Für die Herstellung transparenter ZnO-Elektronenleiterschichten sind kostenintensive Herstellungsverfahren, wie z.B. Vakuumsublimation, Spray-Pyrolyse und diverse Sputtertechniken bekannt. Die auf diese bekannte Weise hergestellten Schichten weisen jedoch relativ kleine spezifische Widerstände ($\rho = 2 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) und geringe Flächenwiderstände ($R_{\text{SH}} = 50 - 4 \Omega/\square$) auf. Die Schichtdicken liegen hierbei zwischen 200 und 1000 nm und die elektrischen Eigenschaften werden durch Dotierung, hohe Herstellungstemperaturen oder Tempern im Vakuum oder in Wasserstoffatmosphäre erreicht.

Eine andere bekannte Alternative hierzu ist die Tauch- oder Spin-on-Beschichtung unter Verwendung von Beschichtungslösung aus organometallischen Zn-Komplexen. Auch hierbei werden die relativ kleinen spezifischen Widerstände ($\rho = 2 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) durch hohe Herstellungstemperaturen oder Tempern im Vakuum oder in Wasserstoffatmosphäre erreicht und eine Dotierung ist in jedem Fall erforderlich. Die so erzeugbaren kleinen Schichtdicken weit unter 200 nm je Beschichtung führen dazu, daß sehr viele Beschichtungsschritte erforderlich sind, um technologisch sinnvolle Schichtwiderstände unterhalb $50 \Omega/\square$ zu erreichen, und somit ein sehr hoher Herstellungsaufwand erforderlich ist.

Bemerkenswert ist, daß nanokristalline ZnO-Schichten mit gewünschten optischen und elektrischen Eigenschaften bisher nicht hergestellt werden konnten.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, transparente, nanokristalline und elektrisch leitfähige ZnO-Schichten auf Substraten vorzuschlagen und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe in Bezug auf die ZnO-Schicht durch die Merkmale des Patentanspruchs 1, und in Bezug auf das Herstellungsverfahren durch die Merkmale des Anspruchs 7 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildung der Erfindung ergeben sich bei Verwendung der in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

Erfindungsgemäß werden somit zum ersten Mal optisch transparente, nanoporöse und elektrisch leitfähige ZnO- bzw. aluminiumdotierte ZnO-Schichten vorgeschlagen. Der große Vorteil der erfindungsgemäßen Schichten besteht darin, daß sich diese in relativ großer Dicke (von 0,4 bis zu 3 μm) herstellen lassen, und daß durch die Dotierung und nachträgliche Infiltration die elektrischen und optischen Eigenschaften günstig beeinflusst werden können, so daß die erfindungsgemäßen Schichten in der Sensorik eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäßen Schichten sind unter

kontrollierten Bedingungen optisch transparent ($T > 90\%$, 450 nm - 1200 nm) und weisen spezifische Widerstände im Bereich von ... bis ... auf. Für die ZnO-Schichten konnten spezifische Widerstände von 6×10^{-1} bis $8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ($R_{\text{SH}} = 3000$ bis $400 \Omega/\square$) und für ZnO/Al-Schichten von 1×10^{-2} bis $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ($R_{\text{SH}} = 5$ bis $20 \Omega/\square$) erreicht werden.

Damit zeigen sich die erfindungsgemäßen ZnO- bzw. ZnO/Al-Schichten deutlich gegenüber den bisher bekannten überlegen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von ZnO enthaltenden Schichten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß naßchemisch, mit einer bekannten Sol-Geltechnik ein konzentriertes ZnO-Sol hergestellt und in mindestens einem Beschichtungsschritt mit einer Schichtdicke der trockenen Schicht von mindestens 0,4 μm aufgebracht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weitergebildet werden, in dem Al-dotierte ZnO-Schichten auf verschiedensten Substraten aufgebracht werden können.

Zur Ausbildung reiner ZnO-Schichten wird aus einer Zinkalkoxidvorstufe durch basenkatalysierte Hydrolyse ein Nanopartikel enthaltendes ZnO-Sol synthetisiert, das bevorzugt durch Kondensation in seiner Konzentration erhöht wird.

Die Zinkalkoxidvorstufe kann beispielsweise durch Refluxieren von Zinkacetat in Alkohol erhalten werden und die Hydrolyse kann beispielsweise mit TMAH (Tetramethylamoniumhydroxid), LiOH, NaOH oder KOH durchgeführt werden.

Al-dotierte ZnO-Schichten können auf die gleiche Art und Weise aufgebracht werden, wenn Al-haltige Zinkalkoxidvorstufen zur Synthese des ZnO-Sols verwendet werden oder dem ZnO-Sol $\text{Al}(\text{sek-BuO})_3$ zugegeben wird. Die Synthetisierung erfolgt dabei soweit bis 2-molare nanopartikelhaltige ZnO- bzw. Al-haltige ZnO-Sole erhalten sind.

Durch geeignete Auftragsverfahren, wie Besprühen, Bepinseln, Rakeln, Bedrucken oder insbesondere Tauchen und mit einem Spin-on-Verfahren können Schichtdicken bis zu 2 μm erreicht werden, die wesentlich dicker als die aus dem Stand der Technik bekannten Schichten sind.

Durch zusätzliche Infiltration kann die Nanoporosität der erzeugten Schichten und damit sowohl die elektrischen, als auch die optischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden, so daß der mögliche Einsatzbereich und dabei insbesondere der für die Sensorik erweitert werden kann.

Erfindungsgemäß wird dabei nun so verfahren, daß eine Zinkalkoxidvorstufe durch Refluxieren von Zinkacetat oder Zinkacetat mit einigen at % Aluminiumalkoxid in Alkoholen, z.B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol u.a. an Luft erfolgt.

Durch basenkatalysierte Hydrolyse mit TMAH, LiOH, NaOH oder KOH aus der Zinkalkoxidvorstufe und

anschließende Kondensation wird ein nanopartikelhaltiges ZnO-Sol synthetisiert, wobei das ZnO- bzw. Al-haltige ZnO-Sol dann 2-molar ist.

Mit dem so zur Verfügung gestellten ZnO-Sol wird das jeweilige Substrat an den gewünschten Orten lokal gezielt oder vollständig beschichtet.

Im Anschluß daran wird die noch nasse Schicht bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C, bevorzugt bei 300 °C an Luft getempert und eine transparente Schicht erhalten.

Im Nachgang hierzu oder nach noch zu beschreibenden weiteren Infiltrationen, also dem Aufbringen weiterer Schichten, kann eine Nachbehandlung durchgeführt werden, wobei die Schichten einer thermischen Behandlung im Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C an Luft, in einer inerten Atmosphäre (Argon) und bevorzugt in reduzierender Atmosphäre (H_2/N_2 -Gemisch) unterzogen werden. Im Ergebnis erhält man optisch transparente Schichten, deren kleinster spezifischer Widerstand $4 \times 10^{-3} \Omega cm$, gemessen mit einer 2-Punkt- bzw. 4-Punkt-DC Messung, ist. Erst durch diese Nachbehandlung der beschichteten Substrate bevorzugt in der bereits bezeichneten reduzierenden Atmosphäre wird in Kombination mit der relativ hohen Schichtdicke die unerwartet große Leitfähigkeitserhöhung der erzeugten Schicht bzw. der Schichten erreicht. Der Flächenwiderstand kann so von oberhalb $20 M\Omega/\square$ vor dieser thermischen Nachbehandlung auf Werte weit unter $50 \Omega/\square$ nach der thermischen Behandlung gesenkt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten optisch transparente Schichten ($T > 90\%$ im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm bis 1200 nm bei Schichtdicken bis $2 \mu m$ erreicht werden, wie es in dem in der Figur 1 gezeigten Diagramm für eine $1,5 \mu m$ dicke Al-dotierte ZnO-Schicht, die nach 2-facher Infiltration hergestellt worden ist, und einen Flächenwiderstand von $27 \Omega/\square$ aufweist, dargestellt ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten weiter ZnO-Schichten mit spezifischen Widerständen von $\rho = 6 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-2} \Omega cm$ ($R_{SH} = 3000 - 400 \Omega/\square$) und ZnO/Al-Schichten mit spezifischen Widerständen $\rho = 1 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-3} \Omega cm$ ($R_{SH} = 50 - 20 \Omega/\square$) erhalten werden.

Nachfolgend soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Beispiel 1

Eine 0,65 M Zinkalkoxidvorstufe wird durch Refluxieren von $Zn(Ac)_2 \times 2H_2O$ in 1-Propanol synthetisiert. Bei gleichzeitiger Erwärmung erfolgt die Hydrolyse mit TMAH.

Im Anschluß an eine nachfolgende Kondensation und Zugabe von 2 at % Al(sek-BuO)₃ wird ein 0,5 M ZnO/Al-Sol erhalten, das in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C und einem Wasserstrahlvakuum auf 2 - 3 M aufkonzentriert wird.

Das so erhaltene ZnO/Al-Sol wird dann auf ein gereinigtes Glassubstrat bei einer Tauchbeschichtung aufgebracht, wobei Ziehgeschwindigkeiten von 20 bis 30 cm/min eingehalten worden sind.

Unmittelbar im Anschluß daran wird eine Temperaturbehandlung bei 300 °C in einem vorgeheizten Ofen vorgenommen und das so beschichtete Substrat über einen Zeitraum von 15 min an Luft getempert.

Die so erhaltene Al-dotierte ZnO-Schicht ist nanoporös und optisch transparent und weist eine Schichtdicke zwischen $0,8 \mu m$ bis $2 \mu m$ auf.

Nachfolgend wird das beschichtete Substrat über eine Zeit von ca. 5 min in eine heiße 0,1 M Zinkalkoxidvorstufe, die 2 at % Al(sek-BuO)₃ enthält, zur Durchführung einer ersten Infiltration getaucht. Weiter wurde unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Gleichgewichtes TMAH der Zinkalkoxidvorstufe zugegeben und nach weiteren ca. 5 min Eintauchzeit das Substrat mit einer Geschwindigkeit von ca. 2,5 cm/min aus dieser Infiltrationslösung gezogen und unmittelbar im Anschluß daran über einen Zeitraum von 15 min bei einer Temperatur von 300 °C an Luft getempert.

Im Anschluß an diese erste Infiltration wurde eine zweite Infiltration durchgeführt, wobei das nunmehr 2-fach beschichtete Substrat ca. 10 min in eine Al-haltige (2 at %) 0,1 M Zinkalkoxidvorstufe getaucht worden ist.

Im Anschluß an das Herausziehen, das bei einer Geschwindigkeit von ca. 2 cm/min erfolgt ist, wurde ein weiterer Tempervorgang bei 300 °C an Luft durchgeführt.

Der aufgebrachte optisch transparente Al-dotierte Schichtaufbau wies einen Flächenwiderstand oberhalb $20 M\Omega/\square$ auf.

In einem letzten Schritt wurde eine thermische Nachbehandlung bei 400 °C in einer reduzierenden Formiergasatmosphäre (10 % H_2 , 90 % N_2) über einen Zeitraum von ca. 4 h durchgeführt und dabei für die entsprechend behandelten Schichten ein spezifischer Widerstand zwischen $6 \times 10^{-3} \Omega cm$ und $4 \times 10^{-3} \Omega cm$ erreicht.

Beispiel 2

Für die Herstellung Al-freier ZnO-Schichten wird analog zum Beispiel 1 verfahren, jedoch auf die Verwendung von Al(sek-BuO)₃ im ZnO-Sol verzichtet und reine Zinkalkoxidvorstufen verwendet. Die übrigen Verfahrensschritte werden jedoch analog durchgeführt.

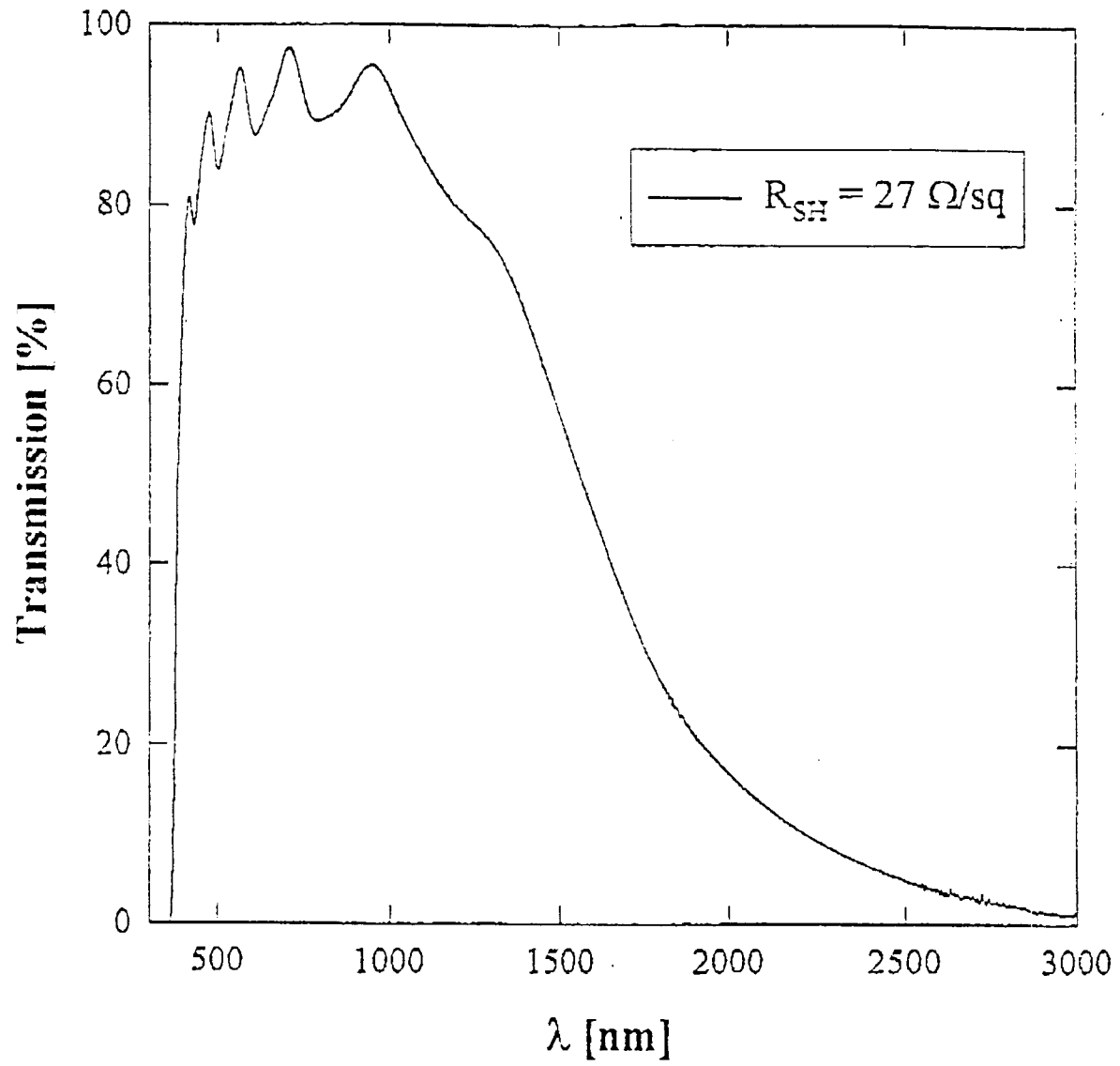
Im Unterschied zu den ZnO/Al-Solen sind die ZnO-Sole jedoch nur bis 2 M stabil, so daß kleinere Schichtdicken ($d = 0,6 - 1,4 \mu m$) realisiert werden können. Die Al-freien ZnO-Schichten weisen spezifische Widerstände von $2 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-2} \Omega cm$ auf.

Patentansprüche

1. Auf ein Substrat aufgebrachte ZnO-Elektronenleiterschicht,

- dadurch **gekennzeichnet**,
daß sie aus transparentem, nanokristallinem ZnO
gebildet ist.
2. ZnO-Elektronenleiterschicht nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schichtdicke
von $0,4\text{ }\mu\text{m}$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$ und einen spezifischen Wider-
stand von $9 \times 10^{-1}\text{ }\Omega\text{cm}$ bis $1 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}$ aufweist.
3. ZnO-Elektronenleiterschicht nach Anspruch 1 oder
2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht dotiert
ist.
4. ZnO-Elektronenleiterschicht nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Aluminium
dotiert ist.
5. ZnO-Elektronenleiterschicht nach Anspruch 1 oder
2,
dadurch gekennzeichnet, daß sie einen spezifi-
schen Widerstand von 6×10^{-1} bis $8 \times 10^{-2}\text{ }\Omega\text{cm}$
aufweist.
6. ZnO-Elektronenleiterschicht nach Anspruch 3 oder
4,
dadurch gekennzeichnet, daß sie einen spezifi-
schen Widerstand von 1×10^{-2} bis $4 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}$
aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitenden
ZnO enthaltenden Schicht auf einem Substrat,
dadurch **gekennzeichnet**,
daß naßchemisch ein Nanopartikel enthaltendes
ZnO-Sol hergestellt und in mindestens einem
Beschichtungsschritt mit einer Schichtdicke der
trockenen Schicht von mindestens $0,4\text{ }\mu\text{m}$ aufge-
bracht und zur Schichtbildung thermisch behandelt
wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das ZnO-Sol aus
einer Zinkalkoxidvorstufe durch basenkatalysierte
Hydrolyse synthetisiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkalkoxidvor-
stufe durch Refluxieren eines Zinksalzes in Alkohol
erhalten wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zinksalz Zinkace-
tat verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Al-haltige Zink-
alkoxidvorstufen zur Synthese des ZnO-Sols ver-
wendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß dem ZnO-Sol Al (sek
 BuO)₃ zugegeben wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung
durch Tauchen, Besprühen, Bepinseln, Rakeln,
Bedrucken oder mit einem spin-on-Verfahren
durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachte
Schicht bei Temperaturen zwischen 200 und 500
 $^{\circ}\text{C}$ getempert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß die trockene Schicht
nachfolgend mindestens einer Infiltration unterzo-
gen wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, daß die Infiltration mit
einer Zinkalkoxidvorstufe bei erhöhter Temperatur
durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, daß der Infiltrationslö-
sung $\text{Al}(\text{sek-BuO})_3$ zugegeben wird.
18. Verfahren nach Anspruch 15 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß die Infiltration durch
Tauchen in die Infiltrationslösung durchgeführt
wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, daß nach der/den Infiltra-
tionen eine thermische Nachbehandlung bei Tem-
peraturen oberhalb $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, daß die thermische
Behandlung in reduzierender oder inerte Atmo-
sphäre durchgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierende
Atmosphäre ein H_2/N_2 -Gemisch verwendet wird.

ZnO/Al-Film
zweifach infiltriert, $d = 1,5 \mu\text{m}$



Figur 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 5597

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 4865491, KAMAT P V: "Nanocrystalline semiconductor thin films for microelectronic and optoelectronic applications" XP002071586 * Zusammenfassung * & MATERIALS TECHNOLOGY, JULY-AUG. 1994, USA, Bd. 9, Nr. 7-8, ISSN 1066-7857, Seiten 147-149, ----	1,7,13	C23C18/12
A	EP 0 336 574 A (ICI PLC) 11.Oktober 1989 * das ganze Dokument * ----	1-6,13, 14,19-21	
A	KAMALASANAN M N ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF ZNO THIN FILMS" THIN SOLID FILMS, Bd. 288, Nr. 1/02, 15.November 1996, Seiten 112-115, XP000691282 * das ganze Dokument * ----	1-11, 13-16, 18,19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	US 5 252 356 A (YOSHIDA GOHEI ET AL) 12.Oktober 1993 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15.Juli 1998	Prüfer Van Leeuwen, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)