

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 099 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.07.2003 Patentblatt 2003/28

(51) Int Cl.7: **C23C 18/12**

(21) Anmeldenummer: **98105597.3**

(22) Anmeldetag: **27.03.1998**

(54) **Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitenden ZnO enthaltende Schichten auf einem Substrat**

Process for manufacture an electrically conductvie ZnO comprising layer on a substrate

Procédé de fabrication d'une couche électriquement conductrice comportant ZnO sur un substrat

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 336 574 US-A- 5 252 356

- **DATABASE INSPEC INSTITUTE OF
ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB
Inspec No. 4865491, KAMAT P V:
"Nanocrystalline semiconductor thin films for
microelectronic and optoelectronic
applications" XP002071586 & MATERIALS
TECHNOLOGY, JULY-AUG. 1994, USA, Bd. 9, Nr.
7-8, ISSN 1066-7857, Seiten 147-149,**
- **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**

EP 0 877 099 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender ZnO enthaltender transparenter Schichten auf Substraten, die in der elektronischen Industrie oder für verschiedene Sensoren eingesetzt werden können.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] Aus Kamalasanan et. al. ("Sol-Gel Synthesis of ZnO Thin Films" Thin solid Films Bd. 288 N.1/02) ist ein Verfahren zur Herstellung von leitenden ZnO-Schichten bekannt

[0005] Bemerkenswert ist, daß nanokristalline ZnO-Schichten mit gewünschten optischen und elektrischen Eigenschaften bisher nicht hergestellt werden konnten.

[0006] Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung nanokristalliner und elektrisch leitfähigen ZnO-Schichten auf Substraten vorzuschlagen.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildung der Erfindung ergeben sich bei Verwendung der in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

[0008] Erfindungsgemäß wird somit ein Herstellungsverfahren vorgeschlagen daß zu optisch transparenten, nanoporösen und elektrisch leitfähigen ZnO- bzw. aluminiumdotierte ZnO-Schichten führt. Der große Vorteil der erfindungsgemäße hergestellten Schichten besteht darin, daß sich diese in relativ großer Dicke (von 0,4 bis zu $3 \mu\text{m}$) 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 ($T > 90 \%$, $450 \text{ nm} - 1200 \text{ nm}$). 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.

[0009] Damit zeigen sich die erfindungsgemäße hergestellten ZnO- bzw. ZnO/Al-Schichten deutlich gegenüber den bisher bekannten überlegen.

[0010] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird naßchemisch, mit einer bekannten Sol-Geltechnik ein konzentriertes ZnO-Sol hergestellt und in mindestens einem Beschichtungsschritt mit einer Schichtdicke der trockenen Schicht von mindestens $0,4 \mu\text{m}$ aufgebracht.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren kann weitergebildet werden, in dem Al-dotierte ZnO-Schichten auf verschiedensten Substraten aufgebracht werden können.

[0012] Zur Ausbildung reiner ZnO-Schichten wird aus einer Zinkalkoxidvorstufe durch basenkatalysierte Hydrolyse ein Nanopartikel enthaltendes ZnO-Sol synthetisiert, das durch Kondensation in seiner Konzentration erhöht wird.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] Durch geeignete Auftragsverfahren, wie Besprühen, Bepinseln, Rakeln, Bedrucken oder insbesondere Tauchen und mit einem Spin-on-Verfahren können Schichtdicken bis zu $2 \mu\text{m}$ erreicht werden, die wesentlich dicker als die aus dem Stand der Technik bekannten Schichten sind.

[0016] Durch zusätzliche Infiltration mit einer Zinkalkoxidvorstufe bei erhöhter Temperatur 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. Die Infiltration kann durch Tauchen in die Infiltrationslösung hergestellt werden. Der Infiltration kann $\text{Al}(\text{sek-BuO})_3$ zugegeben werden.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Mit dem so zur Verfügung gestellten ZnO-Sol wird das jeweilige Substrat an den gewünschten Orten lokal gezielt oder vollständig beschichtet.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] Nachfolgend soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Beispiel 1

[0025] 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.

[0026] 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 Rotationsver-

dampfer bei 60 °C und einem Wasserstrahlvakuum auf 2 - 3 M aufkonzentriert wird.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Der aufgebrachte optisch transparente Al-dotierte Schichtaufbau wies einen Flächenwiderstand oberhalb $20 M\Omega/\square$ auf.

[0034] 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

[0035] 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.

[0036] 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. Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitenden Schicht auf einem Substrat,
dadurch gekennzeichnet, daß ein Nanopartikel enthaltendes ZnO-Sol aus einer Zinkalkoxid-Vorstufe durch basenkatalysierte Hydrolyse synthetisiert wird und das so hergestellte Sol naßchemisch in einem Beschichtungsschritt aufgebracht und zur Schichtbildung bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C in reduzierender oder inerte Atmosphäre thermisch behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkalkoxid-Vorstufe durch Refluxieren eines Zinksalzes in Alkohol erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zinksalz Zinkacetat verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Al-haltige Zinkalkoxid-Vorstufe zur Synthese des ZnO-Sols verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß dem ZnO-Sol Al (sek-BuO)₃ zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beschichtung durch Tauchen, Besprühen, Bepinseln, Rakeln, Bedrucken oder mit einem SPIN-ON-Verfahren durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die trockene Schicht nachfolgend mindestens einer Infiltration unterzogen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Infiltration mit einer Zinkalkoxid-Vorstufe bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß der Infiltration Al (sek-BuO)₃ zugegeben wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Infiltration durch Tauchen in die Infiltrationslösung durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach der/den Infiltration/en eine thermische Nachbehandlung bei Tem-

peraturen oberhalb 300 °C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** als reduzierende Atmosphäre ein H₂/N₂-Gemisch verwendet wird.

Claims

1. Method for producing an electrically conductive layer on a substrate,
characterised in that a ZnO sol which contains a nanoparticle and comprises a zinc alkoxide precursor is synthesised by means of base-catalysed hydrolysis and the sol which is thus produced is applied wet-chemically in a coating step and is thermally treated in a reducing or inert atmosphere at temperatures between 200 and 500°C in order to form a layer.
2. Method according to claim 1,
characterised in that the zinc alkoxide precursor is obtained by means of refluxing of a zinc salt in alcohol.
3. Method according to claim 2,
characterised in that zinc acetate is used as zinc salt.
4. Method according to one of the claims 1 to 3,
characterised in that a zinc alkoxide precursor which contains Al is used for the synthesis of the ZnO sol.
5. Method according to claim 4,
characterised in that Al(sec-BuO)₃ is supplied to the ZnO sol.
6. Method according to one of the claims 1 to 5,
characterised in that the coating is implemented by means of immersion, spraying, brushing, knife coating, printing or with a SPIN-ON method.
7. Method according to one of the claims 1 to 6,
characterised in that the dry layer is subsequently subjected to at least one infiltration.
8. Method according to claim 7,
characterised in that the infiltration is implemented with a zinc alkoxide precursor at increased temperature.
9. Method according to claim 8,
characterised in that Al(sec-BuO)₃ is added to the infiltration.
10. Method according to one of the claims 7 to 9,
characterised in that the infiltration is implement-

ed by means of immersion in the infiltration solution.

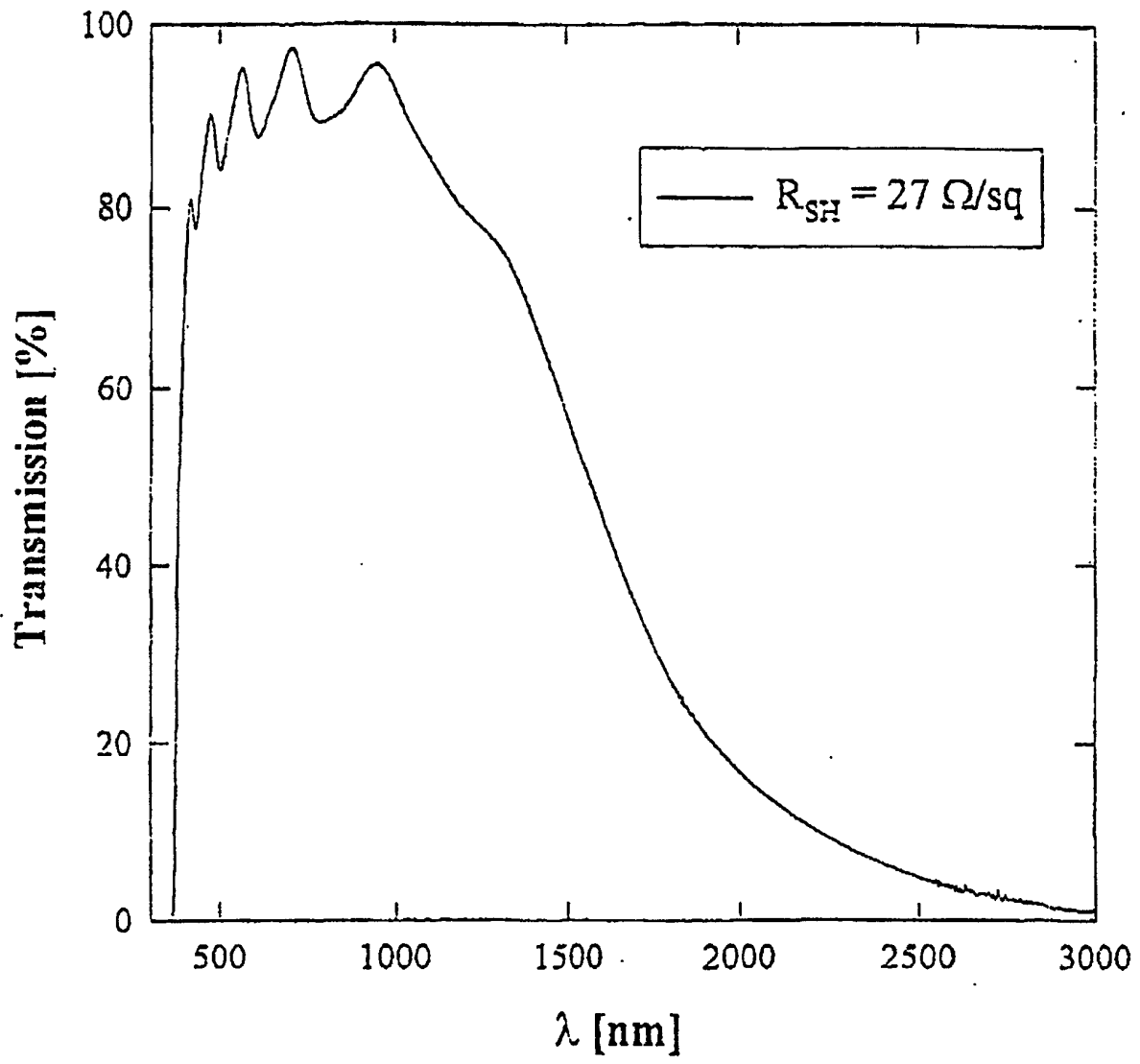
11. Method according to one of the claims 7 to 10,
characterised in a that a thermal after-treatment is
implemented at temperatures above 300°C after the infiltration(s). 5
12. Method according to one of the claims 1 to 11,
characterised in that an H₂/N₂ mixture is used as
reducing atmosphere. 10

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche électrocon-
ductrice sur un substrat,
caractérisé en ce qu'
on fait la synthèse ZnO contenant une nanoparticu-
le d'un sol-ZnO à partir d'un état préalable d'un al-
coxyde de zinc, par hydrolyse basique catalysée et
on applique le sol ainsi réalisé par voie humide au
cours d'une étape de revêtement, et pour former la
couche on traite thermiquement à des températu-
res comprises entre 200 et 500°C dans une atmos-
phère réductrice ou inerte. 15 20 25
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
l'étape préliminaire à l'alcoxyde de zinc s'obtient par
dilution d'un sel de zinc dans de l'alcool. 30
3. Procédé selon la revendication 2,
caractérisé en ce que
le sel de zinc est de l'acétate de zinc. 35
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce qu'
on utilise un état préalable d'alcoxyde de zinc con-
tenant A1 pour faire la synthèse du sol-ZnO. 40
5. Procédé selon la revendication 4,
caractérisé en ce qu'
on ajoute A1(sec-BuO)₃ au sol-ZnO. 45
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que
le revêtement se fait par immersion, pulvérisation,
application au pinceau, application au racloir, im-
pression ou par un procédé d'enrobage par rotation. 50
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce qu'
on soumet la couche sèche ensuite au moins à une
infiltration. 55
8. Procédé selon la revendication 7,
caractérisé en ce qu'
on effectue l'infiltration avec un état préalable d'al-

coxyde de zinc à température élevée.

9. Procédé selon la revendication 8,
caractérisé en ce qu'
on ajoute A1 (sec-BuO)₃ pour l'infiltration.
10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9,
caractérisé en ce qu'
on fait l'infiltration par immersion dans la solution
d'infiltration.
11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10,
caractérisé en ce qu'
après la ou les infiltrations on effectue un traitement
thermique à des températures supérieures à
300°C.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11,
caractérisé en ce qu'
on utilise un mélange H₂/N₂ comme atmosphère ré-
ductrice.

*Figur 1*