



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 234 038 A1

 4(51) C 25 F 3/14
 C 25 F 3/12
 H 01 L 21/306

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 F / 272 698 6

(22) 22.01.85

(44) 19.03.86

(71) VEB Werk für Fernsehelektronik, 1160 Berlin, Ostendstraße 1–5, DD

 (72) Hinzmann, Horst, Dipl.-Chem.; Heckner, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Ladwig, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Hotte-
 witzsch, Peter, Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten, insbesondere transparente leitfähige Metalloxidstrukturen auf silikatischen oder halbleitenden Substraten, das bei der Herstellung von Flüssigkristall-, Elektrolumineszenz- und Elektrochromiedisplays, Fotodektoren und Bildwandlern und anderen Varianten der Informationsdarstellung, -detektion und -wandlung Anwendung findet. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, um die Aufwendungen an Materialien, die Anzahl technologischer Schritte und die damit verbundene Umweltbelastung zu reduzieren. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Metalloxidschicht als Katode geschaltet und nach der Kontaktierung mit einer unlöslichen, porösen elektrolytgetränkten Masse mit der Form des Negativbildes der zu schaffenden Struktur verbunden und nach dem Einschalten eines Stromes mit anschließender Spülung mit einer sauren Lösung und Wasser aufgelöst wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten auf Fremdsubstraten durch elektrolytisches Ätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Metalloxidschicht als Katode geschaltet, mit einer auf der Anode befindlichen, unlöslichen, porösen elektrolytgetränkten Masse in Form des Negativbildes der zu schaffenden Struktur kontaktiert und dadurch unter Stromeinwirkung der dem Negativbild der Schicht entsprechenden Teil der Metalloxidschicht elektrolytisch aufgelöst wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Metalloxidschicht mit Schichtdicken $< 1 \mu\text{m}$ aus Zinndioxid, Indiumoxid, Cadmiumoxid, Zinkoxid mit verschiedenen Dotierungen und aus Mischungen dieser besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektrolytgetränkte Masse aus glasfaserverstärkten Spezialpapiermassen oder aus porösen organischen Polymermassen, bevorzugt Perfluorkohlenwasserstoffe oder Schaumstoffe besteht.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Elektrolyse mit sauren Elektrolyten, beispielsweise 1–5%ige Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure mit 10% Natriumsulfat, Natriumchlorid oder Natriumphosphat bei konstanten Stromdichten im Bereich zwischen 0,2 und 2 KA/m² bei Zimmertemperatur durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß dimensionsstabile Materialien, beispielsweise Rutheniumdioxid auf einer Titanunterlage oder anodisch auflösbare Materialien, beispielsweise Kupfer oder Zinn eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei dimensionsstabilen Anoden, bei denen die Anodenreaktion mit einer Gasentwicklung verbunden wird, die poröse Masse auf eine mit einer geeigneten partiell vertiefenden Unterstruktur versehene Oberfläche, vorzugsweise streifen- und netzförmig, aufgebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten, insbesondere transparente leitfähige Metalloxidstrukturen auf silikatischen oder halbleitenden Substraten, das bei der Herstellung von Flüssig-Kristall-, Elektrolumineszenz- und Elektrochromiedisplays, Fotodetektoren und Bildwandlern und anderen Varianten der Informationsdarstellung, -detektion und -wandlung Anwendung findet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist, die Strukturierung von Metalloxidschichten auf isolierenden Substanzen derart durchzuführen, daß die Metalloxidschichten mit Photolacken, Photoresisten, Metallen oder anderen Materialien so beschichtet werden, daß auf der Oberfläche das Negativbild der zu erzeugenden Struktur unbedeckt bleibt.

Anschließend wird mit einer geeigneten Ätzflüssigkeit, gegen die die Abdeckschicht inert ist, der unbedeckte Anteil der Metalloxidschicht entfernt und danach die Abdeckstruktur wieder beseitigt. Auf diese Weise bleibt dann die gewünschte Struktur des Metalloxids auf der Oberfläche. Als geeignete Ätzmittel für die Metalloxidschichten werden Salzsäure- und Jodwasserstoff-Lösungen vorgeschlagen (US PS 4 336 295, DT-OS 24 25 702) und auch andere Säuren verwendet (DE-OS 30 47 218).

Zusätze von FeCl₃ zur Salzsäurelösung haben sich unter dem Aspekt der Mehrfachverwendung des Ätzmittels als besonders zweckmäßig erwiesen (DE-OS 26 35 245).

Dabei treten für einige Anwendungen unerwünschte Probleme auf, wenn die zu strukturierende Metalloxidschicht aus SnO₂ besteht oder SnO₂ enthält, und zumindest letzteres ist bei den gegenwärtig industriell erzeugten Schichten fast immer der Fall.

Diese Probleme resultieren aus der sehr geringen Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit von SnO₂ in Säuren und führen zu einer Ausscheidung von schwerlöslichen SnO₂ in unmittelbarer Nähe der Ätzbereiche.

Auf diese Weise können beispielsweise scharfe Ätzkanten an den Rändern entstehen. Diese führen bei solchen Anwendungen der transparenten Elektroden, die hohe Feldstärken erfordern, beispielsweise beim Elektrolumineszenzdünnschichtdisplay zu Durchbrucheffekten und letztlich zur Zerstörung des Bauelements.

Zur Verbesserung der Löslichkeit von Zinndioxid in Säuren wurde vorgeschlagen, bestimmte Metallpulver, beispielsweise Zn, Cd oder Al auf die zu entfernende Oxidschicht zu reiben, wobei dann durch eine nachfolgende Säureeinwirkung an der Oxidoberfläche Wasserstoff entwickelt wird, der zu einer reduktiven Auflösung des Zinndioxids führt (DE-OS 22 59 033).

Dieses Verfahren ist manuell aufwendig, begünstigt das Verbleiben von Metalloxidinseln auf der Oberfläche und führt zu Unterätzungseffekten und Aufwürfen an den Rändern.

Unabhängig von den auf die Schwerlöslichkeit des Zinndioxids zurückführbaren Effekten sind die genannten Strukturierungstechnologien über den Weg der Schaffung von Ätzmustern nach Photolack-, Photoresist- und Siebdrucktechnologien auch material- und zeitaufwendig und auch umweltbelastend.

Auch die bekannte Methode des elektrolytischen Ätzens (DE-OS 23 19 012) führt nicht zu einer Verringerung des technologischen Aufwands, da die genannten Abdecktechnologien gleichfalls angewendet werden müssen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten zu entwickeln, um die Aufwendungen an Materialien, die Anzahl technologischer Schritte und die damit verbundene Umweltbelastung zu reduzieren sowie die Regulierbarkeit der Strukturierungstechnologie und die anwendungsspezifischen Anforderungen an die Qualität der Metalloxidstrukturen zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Strukturierung leitfähiger Metalloxidschichten auf Fremdsubstraten zu schaffen, daß die intermediäre Abdeckung der zu schaffenden Struktur nach bekannten Photolack-, Photoresist- oder Siebdrucktechnologien beseitigt und die Steuerung und Regelung des Strukturierungsvorganges ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Metalloxidschicht als Katode geschaltet, mit einer auf der Anode befindlichen, unlöslichen, porösen elektrolytgetränkten Masse in Form des Negativbildes der zu schaffenden Struktur kontaktiert und dadurch unter Stromeinwirkung der dem Negativbild der Struktur entsprechende Teil der Metalloxidschicht elektrolytisch aufgelöst wird. Die Metalloxidschicht mit Schichtdicken $< 1 \mu\text{m}$ besteht aus Zinndioxid, Indiumoxid, Cadmiumoxid, Zinkoxid mit verschiedenen Dotierungen und aus Mischungen dieser.

Es ist zweckmäßig, die poröse, elektrolytgetränkte Masse, die sich auf der Anode befindet, aus Glas- oder Keramikfrittenmaterial,

aus silikonierten Cellulosematerialien oder Perfluorkohlenwasserstoffen herzustellen. Auch andere poröse silikatische Massen oder organische Polymere werden eingesetzt. Es sind bevorzugt schwach saure Elektrolyte, beispielsweise 1–5%ige Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure mit 10% Natriumsulfat, Natriumchlorid oder Natriumphosphat bei konstanten Stromdichten im Bereich zwischen 0,2 und 2 KA/m^2 bei Zimmertemperatur, wobei je nach dem eingesetzten Elektrolyt und Art sowie Dicke des porösen Materials Zellspannungen zwischen 4 und 20 V aufzuwenden sind, zu verwenden. Als Metallanoden werden dimensionsstabile Anodenmaterialien, beispielsweise Rutheniumdioxid auf Titanunterlage eingesetzt, für verschiedene Anwendungen ist es aber auch zweckmäßig, anodisch auflösbare Anodenmaterialien, beispielsweise Kupfer oder Zinn einzusetzen und das dabei in Lösung gegangene Material auf bekannte Weise elektrolytisch zurückzugewinnen. Erfindungsgemäß ist es bei der Verwendung dimensionsstabiler Anodenmaterialien, bei denen die Anodenreaktion mit einer Gasentwicklung verbunden ist, zweckmäßig, die poröse Schicht nicht auf die gleichmäßig glatte Anodenoberfläche aufzubringen, sondern die Anode siebförmig, streifenförmig oder nach einer anderen geeigneten Struktur mit Vertiefungen zu gestalten, so daß ein ungestörtes Entweichen des entwickelten Gases, überwiegend Sauerstoff, möglich wird. Die Schärfe der seitlichen Begrenzung der zu schaffenden Struktur und deren Kantenschärfe wird über die Stromdichte und Säurekonzentration des Elektrolyten beeinflusst und nimmt mit abnehmender Stromdichte ab. Die katodisch induzierte Auflösung der Metalloxide vollzieht sich durch Überlagerung verschiedener elektrochemischer und chemischer Vorgänge, die im Detail von den metallischen Komponenten der Oxide abhängen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1:

Eine Indium-Zinn-Mischoxid-Schicht auf einer Glasunterlage wurde als Katode geschaltet in eine Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, bestehend aus 5%iger Salzsäure und 5%iger Natriumchloridlösung gebracht. Der Zinndioxidgehalt lag bei 12%, die Schichtdicke der Oxidschicht bei 0,2 μm .

Als Anode wurde eine dimensionsstabile Elektrode, bestehend aus Titanunterlage und einer Struktur entsprechend der Anode aus einem Gemisch von Rutheniumdioxid und Titandioxid (30% RuO_2 , 70% TiO_2), verwendet.

Auf dieser Anode war eine glasfaserverstärkte Spezialpapierschicht angebracht, dessen Porosität im Bereich der zu erzeugenden Struktur durch Tränken mit einem Lack beseitigt war.

Die Anode mit der porösen Schicht wurde auf die katodisch geschaltete Indium-Zinn-Mischoxid-Schicht gedrückt und bei einer Stromdichte von 5 A dm^{-2} für 15 s elektrolysiert (Anfangszellspannung bei 5 V).

Nach dem Abschalten des Elektrolysestromes wurde die so strukturierte Oxidschicht noch für etwa 20 s in der Elektrolytlösung bewegt um verbliebene Oxidreste zu beseitigen und dann mit destilliertem Wasser gespült.

Ausführungsbeispiel 2:

Eine transparente, leitfähige Cadmiumstannatschicht (Verhältnis von $\text{CdO}:\text{SnO}_2 = 1:1$) auf Glasunterlage wurde mit einer dimensionsstabilen Anode des im Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Typs strukturiert.

Auf der Anode befand sich wiederum eine glasfaserverstärkte Schicht eines Spezialpapiers, das mit einem Elektrolyten bestehend aus 5%iger HCl und 8%igem NaCl getränkt war.

Die Dicke der Cadmiumstannatschicht lag bei 0,1 μm . Auf die Verwendung einer Elektrolysezelle wurde verzichtet. Die Anode wurde direkt auf die als Katode geschaltete Cadmiumstannatschicht gedrückt und über die Zeit von etwa 2 s ein Stromstoß mit einer Stromdichte von 10 A dm^{-2} durch die Anordnung geleitet.

Nach dem Abschalten des Stromes wurde noch etwa 10 s in 5%iger Salzsäure und danach in destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Die so erhaltenen Strukturen sind sowohl für Displays auf Flüssigkristallbasis als auch auf Basis der Dünnschichtelektrolumineszenz einsetzbar.