**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 845Int.Cl.³

3(51) C 09 K 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP C 09 K/ 2507 517
31) 821647(22) 09.05.83
(32) 10.05.82(44) 23.05.84
(33) FI71) siehe (73)
72) SKARP, JARMO; FI;
73) OY LOHJA AB; VIRKKALA, FI54) **VERBUNDFILM, INSBESONDERE FUER ELEKTROLUMINESZENZSTRUKTUREN**

57) Es wird ein Verbundfilm auf der Grundlage von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) angegeben, und zwar für die Verwendung insbesondere in Dünnschicht-Elektrolumineszenzstrukturen. Das Aluminium ist ein amorpher Isolator mit einem niedrigen Brechungsindex, während Titanoxid ein kristalliner Leiter mit einem hohen Brechungsindex ist. Der Verbundfilm gemäß der Erfindung umfaßt eine Vielzahl von einander abwechselnden Aluminiumoxid- und Titanoxid-Schichten mit einer Dicke von 3 bis 1000 Å und vorzugsweise mit einer Dicke von 5 bis 250 Å. Ein derartiger Verbundfilm weist günstige dielektrische Durchschlagsfestigkeits- und Brechungsindexeigenschaften auf und eignet sich insbesondere für die Verwendung in Elektrolumineszenzstrukturen. Fig. 3

Verbundfilm, insbesondere für Elektrolumineszenzstrukturen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf einen auch als Kombinationsfilm zu bezeichnenden Verbundfilm auf der Grundlage von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ein derartiger Film bzw. eine derartige Schicht kann am zweckmäßigsten dadurch hergestellt werden, daß sie nach dem sogenannten ALE- (Atom-Schicht-Epitaxie)-Verfahren aufgewachsen wird. Dieses Verfahren ist beispielsweise in den finnischen Patentanmeldungen 743 473 (US-PS 4 058 430) und 790 680 beschrieben.

Aluminiumoxid ist ein amorphes Isolationsmaterial, welches in der Dünnschichtindustrie in weitem Umfang benutzt wird. Es wird durch sämtliche typischen Dünnschicht-Herstellungsverfahren hergestellt, und zwar beginnend von der Anodisierung von Aluminiummetall und endend mit verschiedenen CVD-Aufwachs-Verfahren.

Die über Aluminiumoxid angegebenen Daten umfassen eine große Zahl von verbreiteten Daten, die sich sowohl aus der großen Anzahl von Herstellungsverfahren als auch aus den verschiedenen Meßsystemen ergeben. In der Tabelle 1 sind typische Werte aufgeführt, die bezüglich Aluminiumoxid angegeben sind (der Variationsbereich ist in Klammern angegeben).

ϵ_r	$V_{br}/MV\ cm^{-1}$	$Q/MV\ cm$	n	Bandab- stand /eV	$\alpha \cdot 10^{-6}$
8.8 (6-10)	6-8	35-70	1.55-1.76	ca 8	7 ± 1

Tabelle 1. Typische Werte von Al_2O_3 -Dünnsfilmen

Die Abnahme des Dielektrizitätskoeffizienten von dem typischen Wert von etwa 9 bis 6 wird mit einer mangelhaften Verbindung der Oxidstruktur erklärt.

In Verbindung mit Ergebnissen der dielektrischen Durchschlagfestigkeit wird üblicherweise die Meßanordnung bzw. das Meßsystem nicht erwähnt bzw. angegeben. Demgemäß ist es schwierig, die Werte miteinander zu vergleichen.

Eine Änderung im Brechungsindex äußert sich in Änderungen in der Dichte des Substrats, wenn die Struktur in anderer Hinsicht unverändert bleibt.

Aluminiumoxid ist chemisch sehr stabil. Es löst sich selbst nicht in Wasser. Auch Aluminiumhydroxyl $Al(OH)_3$ löst sich nicht. Wenn der Film Chlor enthält, findet vielmehr die Lösung in Form $Al(OH_2)Cl_2^-$ statt. Wenn der Aluminiumoxidfilm Poren enthält, kann die Lösung des Films auch durch ihr Vermögen erklärt werden.

Aluminiumoxid ist einer der ALE-Filme, die am längsten in der Produktion sind, obwohl sie unerklärliche Änderungen

- 3 -

bzw. Schwankungen in ihrer Qualität zeigen. Eines der konkretesten Beispiele für Qualitätsänderungen ist die Lösung von Aluminiumoxid in Wasser. Während einer bestimmten Periode (im Sommer 1981) lösten sich Aluminiumoxide vollständig in kochendem ionengetauschtem Wasser. Eine Reihe von Monaten danach wurde indessen keine Auflösung mehr festgestellt.

Titanoxid weist drei Kristallformen auf: Rutil, Brookit und Anatas. Rutil ist die üblichste und stabilste Kristallform der betreffenden Kristallformen. TiO_{2-x} kann ebenfalls in amorpher Form auftreten. Die verschiedenen Eigenschaften hängen von der Kristallform ab, und darüber hinaus sind Unterschiede in den verschiedenen Kristallausrichtungen vorhanden.

In Dünnschichten treten verschiedene Kristallformen sowie amorphes TiO_2 gleichzeitig auf. Dies ist der Grund dafür, daß die Eigenschaften unterschiedlicher Filme aufgrund von Unterschieden in der Herstellung stark voneinander differieren.

Tabelle 3 zeigt Eigenschaften unterschiedlicher dünner Filme.

TiO_2	ϵ_r	$V_{br}/\text{MV cm}$	n	$\rho/\Omega \text{ cm}$	E_{gap}/eV	$\alpha/\text{Wärmeausdehnungskoeffizient}$
Dünner Film	40-60 (25-80)	0.2-0.7	2.2-2.8	10^4-10^7 (10^2-10^{12})		$8 \cdot 10^{-6}$
Rutile	117		2.7	10^{12}	3	
Brookite	78					
Anatase	31		2.35			

Tabelle 3. Angegebene Eigenschaften von TiO_2

Die elektrooptischen Eigenschaften von Titanoxid sind eine hohe Dielektrizitätskonstante (ϵ_r), ein hoher Brechungsindex (n) und ein spezifischer Widerstand (ρ), der sich innerhalb eines großen Bereiches ändert. Der große Änderungsbereich des spezifischen Widerstands ergibt sich teilweise aus Differenzen in den Kristallstrukturen der Filme, teilweise aus Mängeln in den Filmen. Sauerstoff-Leerstellen haben einen starken Einfluß auf die Leitfähigkeit, was aber auch für einige Dotierungsstoffe zutrifft; so steigern beispielsweise Fluor und Wasserstoff die Leitfähigkeit. Es ist darüber berichtet worden, daß Sauerstoff-Leerstellen im Vakuum während der Wärmebehandlung (700°C) hervorgerufen werden, wobei TiO_2 Sauerstoff liefert und seine Leitfähigkeit erhöht ist. Mit Rücksicht auf seine ziemlich geringe Breite des verbotenen Bandabstands (3eV) weist außerdem Titanoxid Neigungen zur Fotoleitfähigkeit auf.

Die Kristallstruktur eines Titanoxidfilms hängt von der Herstellungstechnik und von den Herstellungsparametern ab. Wenn die Wachstumstemperatur niedrig ist (50 bis 300 °C), dann ist der Film amorph und führt über verschiedene Mischformen zu Rutil, wenn die Temperatur ansteigt.

Die Auswirkung der Kristallstruktur auf die Leitfähigkeit ist in der Literaturstelle beschrieben worden, wobei der spezifische Widerstand und die Dielektrizitätskonstante eines aufgespritzten TiO_2 -Films in Abhängigkeit von der Filmdicke untersucht worden sind.

Der spezifische Widerstand ist bis zu einer Dicke von $1\,\mu\text{m}$ niedrig; von da aus beginnt er exponentiell zuzunehmen. Demgemäß sind bei einer Röntgenstrahlen-Beugungsuntersuchung des Films lediglich bei $1\,\mu\text{m}$ Zeichen eines kristallisierten Films festzustellen (Anatas- und Rutil-Mischung). Je weiter der Film kristallisiert ist, um so niedriger ist die Leitfähigkeit und um so höher ist die Dielektrizitätskonstante.

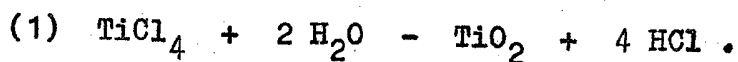
Die Zunahme im Brechungsindex eines durch Reaktion aufgedampften TiO_2 -Films als Funktion der Aufwachstemperatur kann durch Änderungen in der Kristallstruktur des Films erklärt werden (Amorph - Rutil).

Hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften ist Titanoxid stark passiv. Es löst sich nicht in Wasser, nicht in HCl bzw. nicht in HNO_3 . Es löst sich in heißer HF und H_2SO_4 .

- 6 -

In durchgeführten Tests sind Versuche unternommen worden, um die Eigenschaften eines ALE-TiO₂-Filmes aufzuzeichnen, der bei 500 °C gewachsen ist, und teilweise die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Wachstumstemperatur zu ermitteln.

Titanoxid wird aus Titan-tetrachlorid und Wasser hergestellt. Die Grundreaktion läuft entsprechend der Formel 1 ab:



Es ist bereits darüber berichtet worden, daß die Reaktion sogar bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur bei CVD-Wachstumsverfahren stattfindet.

Auf der Grundlage der Tests kann über TiO₂ zusammenfassend folgendes gesagt werden:

ALE-TiO₂ ist ein stark kristallisierender, dekorativer Film. Der Film benötigt eine Al₂O₃-Wachstumsbasis. Hinsichtlich seiner Materialeigenschaften liegt ALE-Titanoxid zwischen einem Isolator und einem Leiter. Der spezifische Widerstand beträgt 10⁶ Ohm.cm. Der spezifische Widerstand ist in starkem Ausmaß eine Funktion der Wachstumstemperatur.

Die Messungen des Brechungsindex waren nicht zuverlässig. Auf der Grundlage dieser Messungen zeigte es sich jedoch, daß das Titanoxid entweder nicht sehr dicht war oder daß die Kristallform des Films irgendeine andere Kristallform war als die von Rutil.

- 7 -

Chemisch gesehen ist Titanoxid stark inaktiv. Der Film könnte lediglich in heißer konzentrierter Flußsäure gelöst werden.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften aufgeführt, die bei 500 °C heißem ALE-TiO₂ gemessen wurden.

ϵ_r	$p/\Omega \text{ cm}$	n +)
-	10^6	2.4 ± 0.2

+) unbestimmt

Tabelle 4. Gemessene Eigenschaften von ALE-TiO₂

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Mängel der bekannten technischen Lösungen zu überwinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist nun eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen gemischten Film bzw. Mischfilm aus Titanoxid und Aluminiumoxid zu entwickeln, in welchem die dielektrischen und die optischen Eigenschaften zwischen den ursprünglichen Filmen liegen. Da hohe Mischverhältnisse durch gleichzeitiges Mischen nicht erzielt worden sind, ist die neue Struktur aus einander abwechselnden dünnen Al₂O₃- und TiO₂-Schichten hergestellt worden, die Schicht um Schicht aufgewachsen sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Verbundfilm auf der Grundlage von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) für die Verwendung insbesondere in Dünnfilm-Elektrolumineszenzstrukturen mehrere einander abwechselnde Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten vorgesehen sind, deren Dicke 3 bis 1000 Å, vorzugsweise 5 bis 250 Å beträgt.

Zweckmäßig ist es, wenn die Dicke der Schichten 20 bis 100 Å, vorzugsweise 40 bis 70 Å beträgt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Dicke der Schichten etwa 50 Å beträgt.

Der Film ist zweckmäßig durch Wachsen nach dem sogenannten ALE- (Atom-Schicht-Epitaxie)-Verfahren hergestellt, wobei die Schichten zumindest weitgehend von gleicher Dicke sind.

Die Gesamtzahl der einander abwechselnden Schichten beträgt 10 bis 200, vorzugsweise etwa 50.

Das Zyklusverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ liegt vorteilhaft im Bereich von 5/500 bis 30/5 und das Gewichtsverhältnis $\text{Ti}/(\text{Al}+\text{Ti})$ in dem betreffenden Film beträgt 0,45 bis 0,55, vorzugsweise etwa 0,5.

Es ist zweckmäßig, wenn die Dicke der Al_2O_3 -Schichten 50 bis 70 Å, vorzugsweise etwa 60 Å beträgt.

Ausführungsbeispiel

Anhand von Zeichnungen wird die Erfindung nachstehend beispielsweise näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1: in einer grafischen Darstellung die Mischkonzentrationen zweier Filmreihen gemäß der vorliegenden Erfindung als Funktion des Periodenverhältnisses,
- Fig. 2: in einer grafischen Darstellung die dielektrische Durchschlagfestigkeit eines Filmes gemäß der Erfindung in Abhängigkeit von der Mischkonzentration,
- Fig. 3: in einer grafischen Darstellung die dielektrische Durchschlagfestigkeit eines Films gemäß der vorliegenden Erfindung in Abhängigkeit von der Dicke der Al_2O_3 -Schichten,
- Fig. 4: eine elektrische Ersatzschaltung, welche die dielektrischen Eigenschaften des Films gemäß der Erfindung veranschaulicht,
- Fig. 5: eine weitere elektrische Ersatzschaltung des Films gemäß der Erfindung,
- Fig. 6: in einer grafischen Darstellung die Abhängigkeit des Brechungsindex eines Films gemäß der Erfindung von dem Mischverhältnis.

Es ist bekannt, daß für Titanoxid Werte von 40 bis 60 als Dielektrizitätskonstante und von 2,7 für den Brechungsindex angegeben worden sind. Die entsprechenden Werte für Aluminiumoxid sind 9 bzw. 1,7. Der optimale Brechungsindex für

- 10 -

das Isolationsmaterial, welches zwischen ITO (Indium-Zinn-Oxid) und ZnS angeordnet wird bzw. ist, ist durch das geometrische Mittel der Brechungsindize dieser Substanzen gegeben; er beträgt etwa 2,17. Wenn dieser Wert als Ausgangspunkt angenommen wird und wenn das erforderliche Mischverhältnis von $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berechnet wird, dann wird 0,45/0,55 bei diesem Wert erhalten. Rechnet man mit diesem Verhältnis, so wird der Wert 25 für ϵ_r des Isolationsmaterials erzielt. Diese Werte können als Optimum für den Verbund- bzw. Kombinationsfilm betrachtet werden.

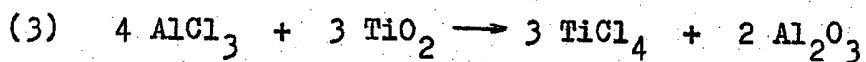
Eine Schicht um Schicht gewachsene $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Struktur nutzt in hervorragender Art und Weise den Vorteil der Leichtigkeit der Steuerung der Dicke des zu wachsenden Films bei dem ALE-Verfahren aus. Obwohl es nicht unmöglich ist, die Schichtstruktur mittels anderer Dünnfilm-Wachstumsverfahren herzustellen, ist das ALE-Verfahren für das Schicht-Wachsen von TiO_2 und Al_2O_3 selbstverständlich besser geeignet als die anderen Verfahren.

Titanoxid und Aluminiumoxid unterscheiden sich in einem erheblichen Ausmaß voneinander: Isolator bzw. Leiter, amorph bzw. kristallin, niedriger Brechungsindex bzw. hoher Brechungsindex. Wenn jedoch diese Stoffe in geeigneter Weise als Schichten übereinander angeordnet werden, dann werden Eigenschaften erzielt, die zwischen den Eigenschaften der gesonderten Materialien liegen (Brechungsindex, ϵ_r , Kristallstruktur) und die teilweise von den Eigenschaften beider Materialien bzw. Stoffe differieren (Isolationseigenschaften).

- 11 -

Der neue Film besteht vorzugsweise aus sehr dünnen (z. B. 50 Å) Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten. Wenn die Schichtendicken so gering sind wie diese Schichten, dann ist es schwer, die Eigenschaften der Filme dadurch vorherzusagen, daß von Testergebnissen ausgegangen wird, die mit dickeren Filmen erzielt werden. Sehr dünne Filme sind unter dem Gesichtspunkt der Dielektrizität untersucht worden, so daß die Feststellung der Eigenschaften der Schichtkonstruktion eigene experimentelle Messungen erfordert. Das einzige Wissen, welches die Herstellung dünner Filme trägt, besteht darin, daß die dielektrischen Eigenschaften von Isolationsfilmen dann verbessert sind, wenn die Dicke des Films vermindert wird. Tests haben gezeigt, daß der mögliche praktische Dickenbereich der Schichten zwischen 3 und 1000 Å, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Å liegt.

Die Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten werden in derselben Weise hergestellt wie entsprechende einzelne Schichten bzw. Filme, wie dies oben erläutert worden ist. Die einzige wesentliche spezielle Eigenschaft bezüglich des Wachsens des Films wird durch eine Ätz-Reaktion (3) zwischen Aluminiumchlorid und Titanoxid eingeführt:



Wenn die Reaktion (3) endlos durchgeführt werden könnte bzw. angehen könnte, wäre eine Schichtstruktur durch Anwendung des ALE-Verfahrens mit diesen Ausgangsstoffen nicht möglich. Das in der Reaktion erzeugte Al_2O_3 wirkt jedoch als chemi-

sche Barriere zwischen dem Titanoxid und AlCl_3 und stoppt damit die Reaktion.

Die Dicke der hergestellten Aluminiumoxidschicht kann durch Konzentrationsmessungen und durch elektrische Messungen beurteilt bzw. abgeschätzt werden.

Fig. 1 zeigt die Mischungsverhältnisse zweier verschiedener kombinierter Strukturen in Abhängigkeit von dem Perioden- bzw. Zyklusverhältnis.

Aus der betreffenden Fig. geht hervor, daß in beiden Fällen die zu dem Perioden- bzw. Zyklusverhältnis von 1, d. h. zu reinem TiO_2 extrapolierte Kurve wesentlich unter 100 % bleibt. Dies geht auf die Ättschicht zurück, die in der Art und Weise einer Stufenfunktion wirkt. Die Dicke der Ättschicht kann nunmehr in Beziehung zu der Wachstumsrate von Titanoxid berechnet werden. Im Falle der 30-Serie beträgt der erzielte Wert 13 . Ti/c , und im Falle der 100-Serie beträgt der betreffende Wert entsprechend 11 . Ti/c . Bei einer Wachstumsrate von $0,5 \text{ \AA}/\text{c}$ von Titanoxid wird ein Wert von etwa $6 \text{ \AA}$ als Dicke der Ättschicht erhalten. Dieser Wert koinzidiert außerdem mit den Werten, die durch optische und elektrische Messungen erhalten werden ($10 \pm 5 \text{ \AA}$).

Das Molvolumen von Aluminiumoxid wird mit 26 cm^3 angegeben und dasjenige von Titanoxid (Rutil) entsprechend mit 19 cm^3 . Gemäß der Gleichung (4) wird das Verhältnis von geätztem Titanoxid und geformtem Aluminiumoxid zu $3/2$ erhalten. Wenn das Verhältnis der Molvolumen mit diesem Verhältnis multi-

- 13 -

pliziert wird, wird das Verhältnis der in der Reaktion teilnehmenden Volumen erzielt: $V_{\text{TiO}_2} / V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,1 \approx 1$.

Demgemäß ist bei der Reaktion die Dicke des geätzten Titanoxids etwa gleich der Dicke des geformten Aluminiumoxids.

Auf der Grundlage der obigen Verhältnisse ist es möglich, eine ziemlich grob abgeschätzte Formel für die Beziehung der Mischkonzentration und Perioden- bzw. Zyklusverhältnisse anzugeben:

$$(4) \quad \text{Ti/ATO}_k = \frac{\text{Ti/c} - 12}{\text{Ti/c} + \text{Al/c}} \% \quad (\text{ATO: Aluminium-Titan-Oxid})$$

In der obigen Formel bzw. Gleichung bezeichnet ATO_k die Menge des kombinierten Filmmaterials bzw. das kombinierte Filmmaterial. Wenn die Schichtdicke zunimmt, wird der relative Anteil der Ättschicht vermindert. Im Falle sehr dünner Schichtdicken ist die betreffende Formel nicht mehr genau. Die Formel nimmt konstante und gleiche Wachstumsraten an, was indessen zu Beginn des Wachstumsprozesses nicht genau stimmt (die Oberflächensituation ist verschieden). Bei sehr dünnen TiO_2 -Schichten (< 12 Perioden bzw. Zyklen), sind erhebliche Mengen an Titan ($\approx 30\%$) gefunden worden.

Die Dicke der Schicht, die geätzt wird, scheint nicht von der Dosierungskonzentration des AlCl_3 -Stoßes abzuhängen. Die Dosierung von AlCl_3 wurde innerhalb von Grenzen zwischen 3 und 6,7 Dosierungseinheiten variiert, wobei kein Unterschied in den elektrischen Ergebnissen bemerkt wurde.

- 14 -

Demgemäß ist die Diffusion des Aluminiumchlorids in das Aluminiumoxid gering.

Ein ATO_k -Material kann aus Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten mit stark variierenden Dicken hergestellt werden. Die minimalen Schichtdicken hängen von den Schichten ab, die durch die Ätzreaktion erzeugt werden. Die Dickenforderung bezüglich der Titanoxidschicht beträgt etwa $10 \text{ \AA}$, und die der Aluminiumoxidschicht wird aus der Dicke von etwa $5 \text{ \AA}$ erhalten, welche allein durch die Ätzreaktion erzeugt wird. Die maximalen Schichtdicken werden auf der Basis der optischen Eigenschaften und der TiO_2 -Leitfähigkeitseigenschaften bestimmt. Die Größenordnung der maximalen Schichtdicke liegt bei 25 nm. Diese Werte bestimmen die Schichtendicken, innerhalb der die Eigenschaften von ATO_k untersucht werden können.

Bei den betreffenden Filmen wurde die dielektrische Durchschlagskraft in derselben Weise bestimmt, wie dies oben beschrieben worden ist.

Fig. 2 zeigt die gemessenen Q-Werte als Funktion des Ti/Al-Verhältnisses.

Die Bestimmungen der chemischen Konzentration wurden mit einer Genauigkeit von 10 % durchgeführt. Dies führt zu einer Unsicherheit in den Ergebnissen auch in Richtung der x-Achse. Was von Bedeutung ist, ist entweder eine sehr scharfe Abhängigkeit der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit vom Mischungsverhältnis, oder daß keine derartige Ab-

- 15 -

hängigkeit vorhanden ist, wobei der Wert durch andere Faktoren bestimmt ist.

In Fig. 3 ist die Abhängigkeit des Q-Wertes von der Dicke der Aluminiumoxidschicht dargestellt.

Die dielektrischen Eigenschaften des ATO_k -Films sind proportional der Dicke der jeweiligen individuellen Al_2O_3 -Schicht. Der Q-Wert nimmt während der ersten Nanometer sehr steil zu (etwa 5 Å werden während des Ätzens erzeugt). Der Wert erreicht sein Maximum bei etwa 60 Å und beginnt allmählich abzufallen, wenn der Al_2O_3 -Film dicker wird.

Für die Dielektrizitätskonstante von ATO_k kann weder in dem Mischungsverhältnis noch in der Schichtdicke des Aluminiumoxids eine deutliche Abhängigkeit festgestellt werden. Durch das Mischungsverhältnis und die Schichtdicke wird die Gesamtdicke des Aluminiumoxids erhalten. Wenn dieser Wert als effektive Isolationsdicke benutzt wird, ist es möglich, die Dielektrizitätskonstante für verschiedene Strukturen zu berechnen und mit denen von Aluminiumoxid zu vergleichen.

Die Tabelle 5 zeigt Werte, die auf diese Weise für bestimmte ATO_k -Strukturen berechnet wurden.

Zyklusver- hältnis Al_2O_3/TiO_2	Mischver- hältnis $Al/(Al+Ti)$	d_{ATO_k}/nm	$d_{Al_2O_3}/nm$	C/pF	r/ μm
90/5	0.46	123	57	25	6.4
100/50	0.43	265 ⁺⁾	103	14	7.2
100/100	0.56	273	153	13	9.0
100/200	0.67	181	121	15	8.2

⁺⁾ geschätzt

- 16 -

Gemäß dieser Tabelle würden die Dielektrizitätseigenschaften von ATO_k ausschließlich aus dünnen Al_2O_3 -Schichten resultieren. Titanoxid wirkt als niederohmige Verbindung zwischen den verschiedenen Isolationsschichten, wie dies aus Fig. 4 ersichtlich ist.

Werden die obigen Ergebnisse überprüft, so ist die einzige Eigenschaft von ATO_k , die als Mittelwert oder als Kombination der Eigenschaften der meisten Filme nicht erklärt werden kann, die dielektrische Durchschlagfestigkeit.

Titanoxid ist ein Leiter, Aluminiumoxid ist ein Isolator; bestenfalls sind jedoch die Isolationseigenschaften von ATO_k dreimal besser als jene von Aluminiumoxid.

Wie oben erläutert, sind dann, wenn die Dicke eines Isolationsfilms vermindert ist, dessen Feld-Widerstandseigenschaften verbessert.

Wenn berechnet wird, welche Feldstärken durch das Aluminiumoxid auszuhalten bleiben, beispielsweise im Falle von ATO_k (100/100), wobei $Q = 60 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt, dann wird als Durchbruchfeld ein Wert von $6,7 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ erzielt. Dieser Wert beträgt etwa das dreifache des Wertes, der mit dickeren ALE- Al_2O_3 -Filmen gemessen worden ist. Der Wert liegt jedoch innerhalb eines vollständig verständlichen bzw. vernünftigen Bereichs.

Eine Aluminiumoxidschicht wird in zwei verschiedenen Arten gebildet: Durch Ätzen und durch das ALE-Wachsen. Dies kann

als Erklärung dafür herangezogen werden, warum Isolations-schichten als dünne Schichten (wie bei $\approx 50 \text{ \AA}$) fest sein können. Andererseits mischen die leitenden TiO_2 -Schichten zunächst die Struktur, und außerdem haben sie durch ihre elektrischen Eigenschaften eine Wirkung, welche die Feld-Widerstandseigenschaften der Gesamtstruktur verbessert. Es sei nunmehr diese zuletzt erwähnte Alternative genauer betrachtet.

Der Durchbruch eines Films findet stets an der schwächsten Filmstelle statt. Bei einer derartigen punktförmigen Stelle ist das Feld stärker als sonstwo, und der Durchbruch findet hier statt. Infolgedessen wird diese Stelle des Films heiß, was üblicherweise auch die Feld-Widerstandseigenschaften der nächsten Umgebung schwächt. Hierdurch kann das Fortschreiten des Durchbruchs beginnen, wobei es jedoch auch aufhören kann, so daß lediglich die Elektrode an der Durchbruchsstelle verdampft wird.

Wenn angenommen wird, daß der Durchbruch längs eines Leitkanals mit dem Radius r stattfindet, dann kann die folgende Gleichung 5 für das Durchbruchfeld geschrieben werden:

$$(5) \quad E = \sqrt{\frac{2 \eta \cdot C \cdot p}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A} (T_d - T_A) \cdot r},$$

wobei ϵ_r , C und p Isolationsmaterial-Konstanten sind,

A = Elektrodenfläche,

T_A = Umgebungstemperatur,

T_d = Isolationsmaterialtemperatur,

r = Radius des Durchbruchs-Leitkanals.

- 18 -

Daraus ergibt sich, daß der Wert des Durchbruchfeldes proportional dem Radius r des Leit- bzw. Leitfähigkeitskanals ist.

Eine elektrische Ersatzschaltung kann für den ATO_k -Film als RC-Netzwerk angegeben werden, wie dies in Fig. 5 veranschaulicht ist.

Das Titanoxid kann als ein Reihenwiderstand in der horizontalen Richtung und als ein Kurzschluß in der vertikalen Richtung betrachtet werden. In entsprechender Weise bildet Aluminiumoxid aufeinanderfolgende Kondensatorebenen in der vertikalen Richtung.

Wenn der Film eine etwas schwächere Stelle aufweist (in der Fig. ist ein Kondensator kurzgeschlossen), tritt an dieser Stelle eine Verstärkung im elektrischen Feld auf. Die Titanoxid-Widerstände teilen jedoch nunmehr das Feld über einen weiteren Bereich auf. Übertragen auf die Formel 5 bedeutet dies, daß der geforderte Radius r des Leitkanals vergrößert ist.

Darüber hinaus ist die in der Kapazität geladene Energie zwischen sämtliche Al_2O_3 -Schichten aufgeteilt worden, und im Falle einer Kurzschlußschaltung wird diese Energie über den TiO_2 -Widerstand entladen. Im Falle einer normalen Isolation hat die gesamte in dem Kondensator geladene Energie Zugang über die Elektroden in den Durchbruchskanal.

Eine Röntgenstrahlen-Brechungsanalyse wurde bezüglich der ATO_k (100/100)-Struktur an der Finland University of

Technology durchgeführt. Durch diese Untersuchung war die Bedeutung bzw. der Zweck herauszufinden, ob irgendein Kristallisationsgrad in dem Film festgestellt werden kann. Bei dieser Messung konnten keine Brechungs- bzw. Beugungsspitzen in dem Film festgestellt werden, der allerdings als amorpher Film festzustellen war.

Wenn SEM- bzw. Rasterelektronenmikroskop-Bilder eines derartigen Films mit Bildern des Films bei gleicher Dicke von Al_2O_3 und von TiO_2 verglichen werden, könnte festgestellt werden, daß die Oberflächenqualität der Probe zwischen den betreffenden Proben liegt. Ein gewisses Maß der Kristallisation hat in dem Film stattgefunden.

Der Umstand, daß die Röntgenstrahlenbeugung keinerlei Ergebnis lieferte, welches für die Kristallisation kennzeichnend ist, besagt, daß die verschiedenen TiO_2 -Schichten nicht in derselben Kristallisationsphase lagen. Da jedoch eine makroskopische Kristallisation in dem ATO_k festgestellt werden kann, bedeutet dies, daß die dünnen Al_2O_3 -Schichten nicht vollständig die Information zwischen den Titanoxidschichten abschalten bzw. beseitigen. Die darunter liegenden kristallisierten Schichten wirken auf die darüberliegenden Schichten so ein, daß bei einem dicken Film eine Ungleichmäßigkeit in der Filmfläche bereits gesehen werden kann.

Im Hinblick auf seinen Brechungsindex liegt das ATO_k -Material zwischen seinen Mutterfilmen, und zwar in der Art, wie sie durch das Mischverhältnis bestimmt ist. Fig. 6

- 20 -

zeigt die Abhängigkeit der Brechungsindize der ATO_k (100/x)-Strukturen von dem Mischungsverhältnis bzw. Mischverhältnis.

Die Auswirkungen der Schichtdicken wurden nicht untersucht; sie sollten jedoch keinerlei Auswirkung haben, solange die optischen Schichtdicken wesentlich geringer sind als die Lichtwellenlänge.

Die Ätzbarkeit von ATO_k liegt zwischen den Eigenschaften von Titanoxid und Aluminiumoxid. Die HF-Ätzrate nimmt ab, wenn der Anteil von Titanoxid zunimmt.

ATO_k (100/100) wird sich als Schuppen loslösen. Die Ätzgrenze ist sehr scharf. Dies ruft Schwierigkeiten bei Interferometer-Dickenmessungen hervor.

Es ist wahrscheinlich, daß HF längs der Kristallgrenzen durch den Film eindringt und entweder das darunter liegende Aluminiumoxid oder die Zwischenschichtenätzt.

Die optimalen Feld-Widerstandseigenschaften von ATO_k werden bei einer Schichtdicke von $55 \text{ \AA}$ des Aluminiumoxids erzielt. Wenn dieser Wert festliegt, erfordert eine optimale Anpassung von ITO und ZnS einen Wert von $73 \text{ \AA}$ von Titanoxid. Bei den Wachstumszyklen macht dies etwa 160 Zyklen aus. Die Spannung, die die Isolation aushält, ist proportional der Isolationsdicke und im Falle von ATO_k proportional der Gesamtdicke der Aluminiumoxidschicht. Daraus folgt, daß eine ATO_k (160/100)-Struktur 30 % dicker gemacht werden muß im Vergleich zu einer 100/100-Struktur, wenn eine Spannungsgrenze als einzuhaltender Wert überlagert ist.

- 21 -

Wenn die Gesamtdicke und die Verarbeitungszeit einer EL-Struktur auf einem vernünftigen Wert zu halten sind, muß die obere Isolation mit einem höheren Al_2O_3 -Verhältnis, beispielsweise mit einem Verhältnis von 75/150 oder 100/200 hergestellt werden. Bei dieser Dicke der Al_2O_3 -Schicht ist die dielektrische Durchschlagsfestigkeit noch hoch, und nunmehr kann die Isolation dünner gemacht werden.

Verbund- bzw. Kombinationsfilme gemäß der Erfindung sind besonders geeignet als Isolationsschichten zwischen der Lumineszenz- (ZnS:Mn)-Schicht und den Elektroden-schichten (z. B. Indium-Zinn-Oxid) als Substitut für bekannte Al_2O_3 -Schichten.

Erfindungsanspruch

1. Verbundfilm auf der Grundlage von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) für die Verwendung insbesondere in Dünnschicht-Elektrolumineszenzstrukturen, gekennzeichnet dadurch, daß mehrere einander abwechselnde Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten vorgesehen sind, deren Dicke 3 bis 1000 Å, vorzugsweise 5 bis 250 Å beträgt.
2. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Dicke der Schichten 20 bis 100 Å, vorzugsweise 40 bis 70 Å beträgt.
3. Verbundfilm nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Dicke der Schichten etwa 50 Å beträgt.
4. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Film durch Wachsen nach dem sogenannten ALE- (Atom-Schicht-Epitaxie)-Verfahren hergestellt ist.
5. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Schichten zumindest weitgehend von gleicher Dicke sind.
6. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtzahl der einander abwechselnden Schichten 10 bis 200, vorzugsweise etwa 50 beträgt.
7. Verbundfilm nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Zyklusverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ im Bereich von 5/500 bis 30/5 liegt.

- 23 -

8. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis $Ti/(Al+Ti)$ in dem betreffenden Film 0,45 bis 0,55, vorzugsweise etwa 0,5 beträgt.
9. Verbundfilm nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Dicke der Al_2O_3 -Schichten 50 bis 70 Å, vorzugsweise etwa 60 Å beträgt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

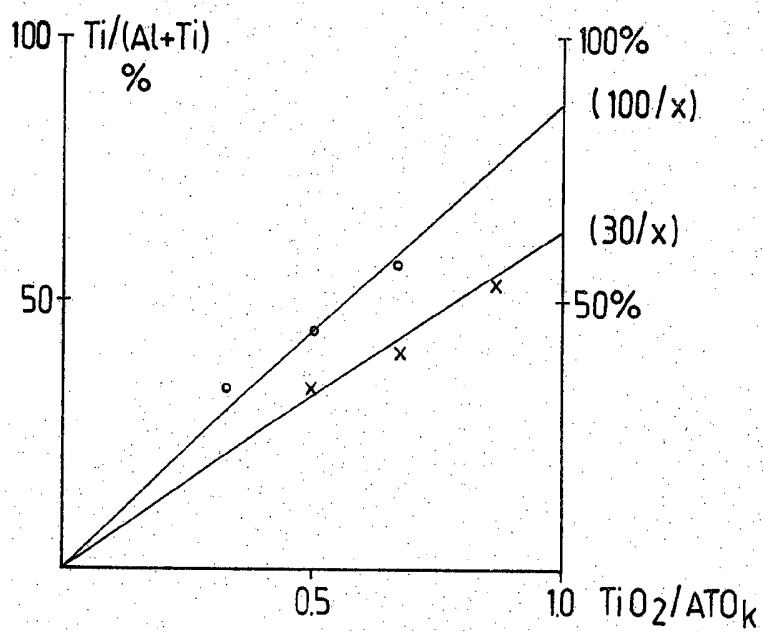


Fig. 1

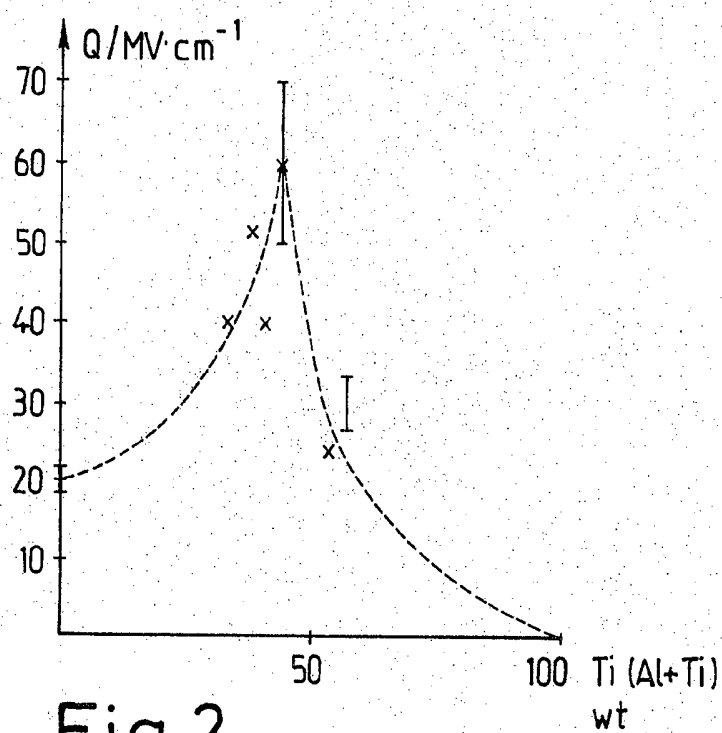


Fig. 2

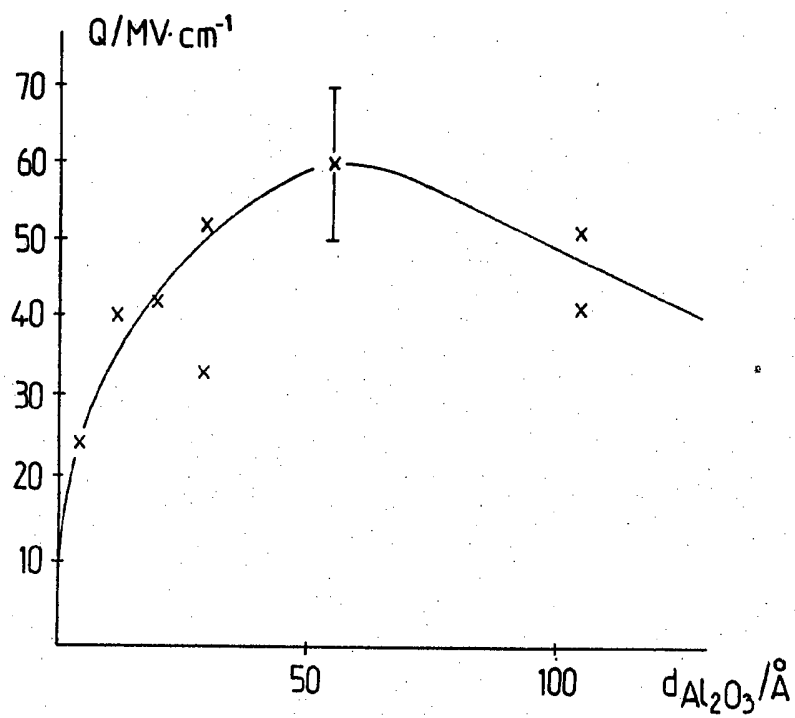


Fig. 3

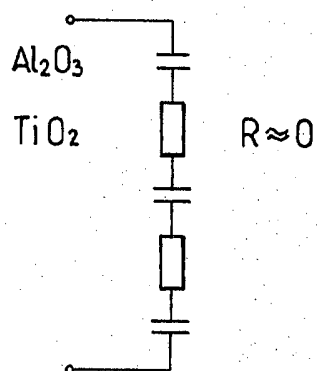


Fig. 4

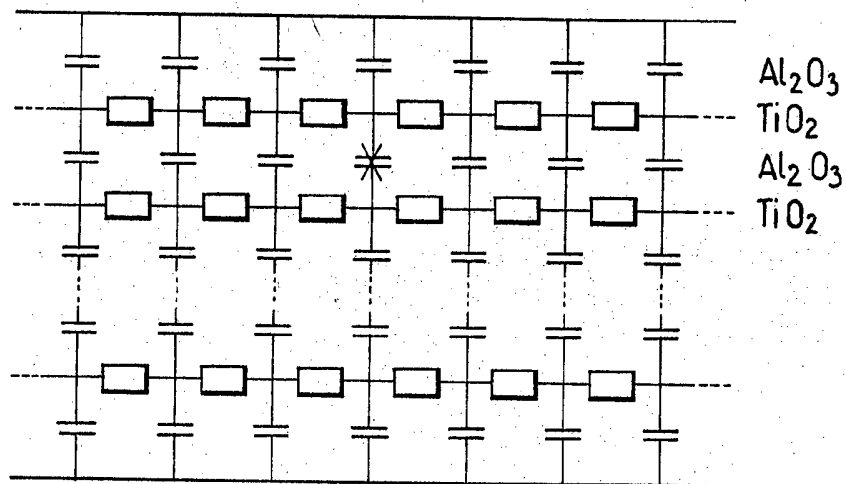


Fig.5

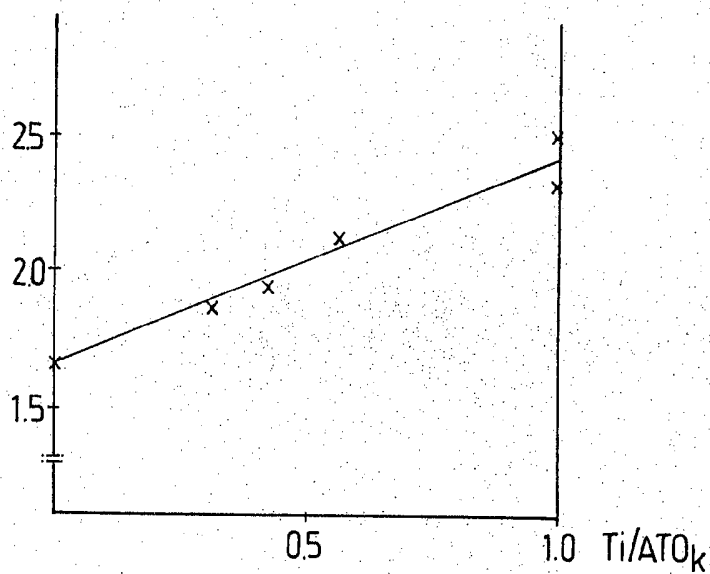


Fig.6