

(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
4. August 2011 (04.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/092017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/0236 (2006.01) **H01L 31/18** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/000371

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2011 (27.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 005 888.2
27. Januar 2010 (27.01.2010) DE
10 2010 020 994.5 19. Mai 2010 (19.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INTERPANE ENTWICKLUNGS- UND BERATUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO.** [DE/DE]; Sohnreystrasse 21, 37697 Lauenförde (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAPPERTZ, Oliver** [DE/DE]; Westernstr. 13, 33098 Paderborn (DE). **HERLITZE, Lothar** [DE/DE]; Sollingstr. 17, 37691 Derental (DE). **WEIS, Hansjörg** [DE/DE]; Im Hohen Felde 2a, 37671 Höxter (DE). **PURWINS, Michael** [DE/DE]; Bramburger Str. 9, 37170 Offensen (DE).

(74) Anwalt: **KÖRFER, Thomas**; Mitscherlich & Partner, Sonnenstrasse 33, 80331 München (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, 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, RO, RS, RU, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: METHOD FOR PRODUCING A COATED ITEM BY MEANS OF TEXTURE ETCHING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BESCHICHTETEN GEGENSTANDS MIT TEXTURÄTZEN

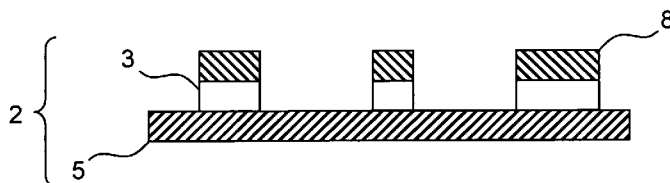


Fig. 11b

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coated item (2) by depositing at least one transparent conductive metal oxide layer (3) on a substrate (5), comprising the deposition (I) and preferably a subsequent temperature treatment (II) of the coating (3). After the optional temperature treatment (II), the surface texture (8) of the coating (3) is statistically adjusted by means of an etching method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands (2) durch Abscheidung mindestens einer transparenten leitfähigen Metalloxidschicht (3) auf einem Substrat (5), umfassend die Abscheidung (I) und bevorzugt anschließende Temperaturbehandlung (II) der Beschichtung (3). Nach der optionalen Temperaturbehandlung (II) wird die Oberflächentextur (8) der Beschichtung (3) durch ein Ätzverfahren statistisch eingestellt.



WO 2011/092017 A1

**Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands
mit Texturätzen**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands, wobei die Beschichtung sowohl transparent als auch leitfähig ist, und einen so hergestellten Gegenstand.

10

Transparente leitfähige Beschichtungen können in vielfältiger Weise eingesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Funktion als transparente Frontelektrode in Dünnschicht-Solarzellen, sowie bei Flachbildschirmen. Andere Anwendungen beinhalten Kontakte für Elektrolumineszenzquellen, zur Ansteuerung von Flüssigkristallen, elektrochrome Beschichtungen, für transparente Heizelemente und Anti-Beschlag-Beschichtungen (englisch: antifogging). Zusätzlich sind bei

entsprechendem Reflexionsvermögen im Infrarot Anwendungen im Bereich Radarentspiegelung, Wärmeschutz und Brandschutz möglich.

Die Herstellung dieser Beschichtung ist üblicherweise ausgesprochen aufwändig, um die widersprüchlichen Eigenschaften Transparenz und Leitfähigkeit zu vereinen. Insbesondere sind hohe Temperaturen des zu beschichtenden Gegenstands erforderlich. Gerade bei Vakuumbeschichtungsverfahren ist das Heizen während des Prozesses ein erhebliches Problem, dass nur mit hohen Kosten gelöst werden kann. Zusätzlich muss die Beschichtung für die Anwendung in Solarzellen eine bestimmte Rauigkeit aufweisen, um eine ausreichende Lichtstreuung zu gewährleisten. Andererseits soll die Lichtstreuung für die

anderen möglichen Anwendungen üblicherweise möglichst gering sein. Damit ist die Oberflächentextur nach Leitfähigkeit und Transparenz die dritte Schichteigenschaft, die gleichzeitig erfüllt sein muss.

5

Ein mögliches Vorgehen ist dabei, beispielsweise ein Glasband direkt nach der Herstellung noch bei ca. 600°C mit Zinnoxid zu beschichten. Hierbei werden alle drei Parameter gleichzeitig eingestellt; entsprechend bietet
10 ein derartiger Prozess nur eingeschränkte Optimierungsmöglichkeiten.

Ein weiteres Verfahren besteht darin, Zinkoxid bei ca. 300°C in einer Vakuumbeschichtung aufzubringen, und die
15 Oberflächentextur durch einen zusätzlichen Ätzschritt einzustellen. Das Problem hierbei besteht darin, das Substrat gleichmäßig und effizient aufzuheizen, sowie anschließend wieder kontrolliert abzukühlen, ohne dass es zu thermischen Brüchen kommt.

20

Aus der WO 2007/018975 A1 ist zwar das Tempern von TCO-Beschichtungen im Vakuum jedoch ohne Textur-Ätzen bekannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin ein
25 Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands und einen solchen Gegenstand zu schaffen, das bzw. der die oben genannten Nachteile vermeidet, wobei dabei die elektrische Leitfähigkeit, optische Transparenz und Streuung des beschichteten Gegenstands eingestellt werden
30 kann.

Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren mit den Merkmalen des Anspruch 1 und durch den erfindungsgemäßen beschichteten Gegenstands nach Anspruch

23 gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, des Systems und des Produkts dargestellt.

- 5 Die Erfindung basiert auf einer vollständigen Trennung der einzelnen Prozessschritte Abscheidung mindestens einer transparenten leitfähigen Metalloxidschicht auf einem Substrat, umfassend die Abscheidung und gegebenenfalls anschließende Temperaturbehandlung der Beschichtung, und
10 das statistische Einstellen der Oberflächentextur der Beschichtung durch ein Ätzverfahren.

- Als besonders vorteilhaft stellt sich ein Ätzverfahren heraus, bei dem vor dem Ätzen eine Maske auf die
15 Beschichtung durch Sputtern als nicht geschlossene Schicht oder in Inseln aufgebracht wird. Vorzugsweise beträgt die mittlere Dichte der Maske höchstens 15nm, weiter bevorzugt höchstens 10nm, insbesondere bevorzugt höchstens 5nm. Die Materialien für die Maske können aus Materialien
20 ausgewählt werden, die langsamer in HCl geätzt werden als mit Al dotiertes ZnO_x ($x \leq 1$), vorzugsweise werden sie aus der aus SnO_x , SnZnO_x , TiO_x , SiO_x , mit Al dotiertes SiO_x , InSnO_x (ITO), insbesondere mit N oder C angereichertes InSnO_x (ITO), wobei $x \leq 2$, ausgewählt.

- 25 Als zweite Methode des Ätzverfahrens wird vor dem Ätzen auf der Beschichtung unter Verwendung eines Komplexbildners eine Maske in situ, insbesondere durch ein nasschemisches Tauch- oder Sprühverfahren, erzeugt.
30 Vorzugsweise wird als Komplexbildner hierbei mindestens ein Element aus der aus Oxalsäure, Malonsäure und Acetylaceton bestehenden Gruppe, vorzugsweise Oxalsäure oder Malonsäure eingesetzt. Auf diese Weise setzen sich unlösliche Metallkomplexsalze auf dem Substrat

haufenförmig ab, wobei die Haufen auf der Oberfläche des Substrats statistisch verteilt sind. Beispielsweise bilden sich bei Verwendung von Zinkoxid als Substrat Zinkmalonat oder Zinkoxalat. Die Haufenbildung kann weiter verbessert
5 werden, wenn gleichzeitig mit oder nach Zugabe des Komplexbildners eine nicht-komplexbildende Säure, vorzugsweise eine Monocarbonsäure, insbesondere bevorzugt Essigsäure eingesetzt wird. Auf diese Weise wird der Kontrast zwischen Metalloxidhaufen und Substrat schärfer,
10 was zur Maskenbildung vorteilhaft ist.

Als dritte Methode des Ätzverfahrens wird vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske ein nicht reaktives Pulver, vorzugsweise mindestens ein Element aus der aus Al_2O_3 , SiO_2
15 und BaSO_4 bestehenden Gruppe, auf die Beschichtung mechanisch abgelegt.

Als vierte Methode des Ätzverfahrens werden vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske Oligomere, vorzugsweise
20 Siloxanooligomere, auf die Beschichtung gestreut und selektiv angebunden.

Vorzugsweise wird nach Erzeugung der Maske mit mindestens einer Brønsted oder Lewisäure, vorzugsweise mit
25 mindestens einem Element aus der aus Essigsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Eisentrichlorid, Aluminiumtrichlorid und Salzsäure bestehenden Gruppe, insbesondere bevorzugt Salzsäure, geätzt.

30 Bezüglich des vor dem Ätzverfahren stattfindenden Verfahrensschrittes der Abscheidung mindestens einer transparenten leitfähigen Metalloxidschicht auf einem Substrat, wobei der Verfahrensschritt die Abscheidung und

anschließende Temperaturbehandlung der Beschichtung umfasst, ist Folgendes bevorzugt:

Vorzugsweise wird die Beschichtung aus ZnO_y , vorzugsweise aus mit Al dotiertem ZnO_y , insbesondere aus mit bis zu 2at% Al bezogen auf Zn dotiertem ZnO_y , wobei $0 < y \leq 1$ ist, hergestellt.

Das Aufbringen der Beschichtung wird vorzugsweise bei einer Substrattemperatur von höchstens 180°C , weiter bevorzugt höchstens 160°C , noch weiter bevorzugt höchstens 150°C , insbesondere bevorzugt höchstens 130°C vorgenommen. Dies kann beispielsweise erreicht werden, wenn auf eine zusätzliche Aufheizung des Substrats vor Beginn der Abscheidung verzichtet wird.

Der wichtigste physikalische Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit und der optischen Transparenz durch eine nachfolgende Temperbehandlung ist die Temperatur T bei der Temperaturbehandlung der aufgetragenen Beschichtung. Es stellt sich heraus, dass die Temperaturbehandlung besonders effektiv mittels Laserstrahlung erfolgen kann. Durch diesen Ansatz kann die Temperaturbehandlung sowohl an Umgebungsluft als auch im Vakuum erfolgen.

Als besonders vorteilhaft stellt sich eine Strahlgeometrie heraus, bei der durch entsprechende Optiken der Laserstrahl als schmale Linie ausgeführt ist. Diese Linie wird z.B. von gekoppelten Laserdioden oder gekoppelten Nd:YAG- oder Er:YAG-Laser oder Ho:YAG-Laser oder CO_2 -Laser oder Yb:YAG -Lasern, z.B. als Stab- oder Scheibenlaser,

erzeugt, bei deren Wellenlänge die Schicht absorbierend ist. Evtl. muss die Frequenz vervielfacht werden.

Die erfindungsgemäße Laserbehandlung in einer
5 erfindungsgemäßen Laserbestrahlungsvorrichtung bewirkt dabei eine Verbesserung der Leitfähigkeit der Beschichtung, wobei gleichzeitig die Transparenz im Sichtbaren verbessert wird. Diese Verbesserungen sind so deutlich, dass es mit diesem Verfahren möglich ist, die
10 Schichten kalt abzuscheiden, was üblicherweise zu geringen Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten bei gleichzeitig schlechter Transparenz führt, und durch diese Nachbehandlung Schichteigenschaften vergleichbar zu heiß abgeschiedenen
15 Schichten zu erzielen.

Als zweite Methode der Temperaturbehandlung wird erfindungsgemäß und vorteilhaft das Erhitzen in einem Hochkonvektionsofen durch Ventilatoren und Heizstrahler
20 oder in einem Zweikammerofen durch Heißluftgebläse und Heizstrahler bevorzugt außerhalb eines Vakuums angewendet. Der Hochkonvektionsofen sowie der Zweikammerofen haben den Vorteil, dass die Beschichtung und das Substrat, wobei auch in dieser Variante bevorzugt Glas als Substrat
25 verwendet wird, sehr gleichmäßig, das heißt sehr homogen erhitzt wird. Vorteilhaft erübrigt sich bei einem Hochkonvektionsofen und auch bei einem Zweikammerofen die Schaffung eines Vakuums, da die Wärmeübertragung durch Konvektion geschieht.

30

Es können je nach Schichtmaterial und Dotierung spezifische Widerstände zwischen $80\mu\Omega\text{cm}$ und $5000\mu\Omega\text{cm}$ eingestellt werden. Je nach Anwendung sind Schichtwiderstände z.B. zwischen $1\Omega_{\text{sq}}$ und $500\Omega_{\text{sq}}$ möglich,

was abhängig von Grundmaterial und Dotierung Schichtdicken zwischen 30nm und 2µm entspricht.

Die Metalloxidschicht besteht im Wesentlichen zum Beispiel
5 aus Zinkoxid, Cadmiumoxid, Zinnoxid, Indiumoxid oder aus Mischungen von zwei oder mehrerer dieser Oxide.
Vorzugsweise werden die Metalloxidschichten dotiert.

Die folgende Aufzählung enthält beispielhaft erfindungs-
10 gemäß verwendete Metalloxide und ihre Dotierungen. Bei den Metalloxidschichten gibt es prinzipiell zwei Typen: n-dotierte und p-dotierte Schichten.

Als n-dotierte Schichten werden die folgenden Verbindungen verwendet: Indiumzinnoxid (ITO) oder eine Verbindung der
15 Struktur II-VI:III, wobei

II für Zn, Cd, Hg, Be, Mg, Ca, Sr, Ba,

III für B, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Cr, Mo, W

und IV für einatomigen Sauerstoff steht, wobei
20 insbesondere ZnO:Al, ZnO:Ga, ZnO:B eingesetzt werden, oder eine Verbindung der Struktur

IV-VI₂:V, wobei

IV für Sn, Pb, Ti, Zr, Hf,

VI für O, S, Se,

25 und V für V (Vanadium), Nb, Ta, P, As, Sb

steht. Insbesondere werden bei dieser Struktur SnO₂:Sb und TiO₂:Nb verwendet. Auch ist eine Dotierung mit VII an Platz von VI möglich, wobei VII F oder Cl sein kann.

30 Bei den p-Typen kommen die folgenden Verbindungen zum Einsatz:

IV-VI₂:III, also insbesondere TiO₂:Cr,

I-III-VI₂ mit I = Cu, Ag, (Au), Li, insbesondere CuAlO₂, CuCrO₂ mit jeweils komplexen Dotierungsmöglichkeiten,

- I₂- II-IV - VI₄, insbesondere Cu₂ZnSnO₄ mit ebenfalls komplexen Dotierungsmöglichkeiten. Auch ist eine Dotierung mit V an Platz von VI möglich, wobei V hier für N oder P steht.

5

Es kann eines oder mehrere der Elemente S, Se, Ca, Mg, Sr vorhanden sein, um die Lage der Valenz- und Leitungsbänder und damit auch die optische Bandlücke zu kontrollieren.

Die Konzentration dieser zusätzlichen Elemente liegt

10 bevorzugt zwischen 2at.% und 20at.%.

Die Ladungsträgerkonzentration und damit die elektrische Leitfähigkeit wird über die Zugabe von Dotierelementen wie Al, aber auch B, Ga, In, F, Cl, P, As, Sb eingestellt.

15 Dabei werden bevorzugt Zinkoxid mit Al und Zinnoxid mit F dotiert. Bei einem Indium-dotierten Zinnoxid, betragen bevorzugt die Stoffanteile von Indium 60% bis 95%, besonders bevorzugt 90%, und von Zinn 5% bis 40%,

besonders bevorzugt 10% (in at.%). Dieses Indium-dotierte

20 Zinnoxid ist intrinsisch leitfähig. Die Konzentration der Dotierelemente zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit beträgt zwischen 0,1at.% und 10at.%,

bevorzugt zwischen 0,2at.% und 6at.%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 at.% und 3 at.%, bezogen auf den

25 Metallgehalt.

Nachfolgend wird die Erfindung an Ausführungsbeispielen beispielhaft beschrieben. Es zeigen:

30 Fig.1 das Herstellungsverfahren im Überblick;

Fig.2 den ersten Verfahrensschritt am Beispiel einer Sputtervorrichtung;

Fig.3 einen beispielhaften Schichtaufbau;

Fig.4a-4c eine schematische Darstellung des zweiten
Verfahrensschritts der Temperaturbehandlung
5 durch eine Laserbestrahlungsvorrichtung;

Fig.5a-5b eine schematische Darstellung eines
Laserbeleuchtungsmoduls und einer daraus
erzeugten Laserlinie;

10

Fig.6 einen Hochkonvektionsofen;

Fig.7 die Temperaturbehandlung als zweiten
Verfahrensschritt in einem Hochkonvektionsofen;

15

Fig.8 einen Zweikammerofen;

Fig.9 die Temperaturbehandlung als zweiten
Verfahrensschritt in einem Zweikammerofen;

20

Fig.10 ein Referenz-Ätzverfahren;

Fig.11a-b das erfindungsgemäße Ätzverfahren (III); und

25 Fig.12a-c die Temperaturbehandlung durch einen gepulsten
Yb:YAG/Scheibenlaser im Scan-Modus.

Die Bezugszeichen in allen Figuren sind konsistent
gehalten, so dass jedes Teil in allen Figuren das gleiche
30 Bezugszeichen trägt. Zunächst werden die Figuren im
Einzelnen beschrieben. Danach folgen zwei erfindungsgemäße
Ausführungsbeispiele.

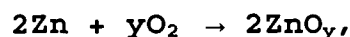
In Fig. 1 ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands 2 mit seinen zwei bzw. drei Verfahrensschritten I Beschichten, II Erhitzen und III Ätzen dargestellt. Dabei bilden die
5 beiden Verfahrensschritte I und III die erfindungsgemäße Lösung und optional kann zwischen die beiden Verfahrensschritte I und III ein Verfahrensschritt II - das Ätzen - eingefügt werden. Links oben sind die Ausgangsmaterialien, das Beschichtungsmaterial 3 und dessen
10 Träger, das sogenannte Substrat 5, welches bevorzugt aus Glas besteht, abgebildet.

Die Beschichtungsmaterialien sind ein oder mehrere Metalloxide, sogenannte TCOs, transparente, elektrisch
15 leitfähige Oxide (transparent, conductive oxides). Im Verfahrensschritt I wird das Substrat 5 mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtet. Im Verfahrensschritt II wird das beschichtete Substrat 2 durch eine Temperaturbehandlung erhitzt, um die elektrische
20 Leitfähigkeit und die optische Transparenz der Beschichtung 3 einzustellen, und im optionalen Verfahrensschritt III wird die Beschichtung 3 einer Ätzung zur Bildung einer Oberflächentextur 3a unterzogen.

25 Wichtig ist dabei, dass die Verfahrensschritte I, II und III alle streng voneinander getrennt sind. Das Resultat aus den Verfahrensschritten I, III und dem optionalen Verfahrensschritt II ist ein beschichteter Gegenstand 2 für eine vielfältige Palette von Endprodukten 500, wie zum
30 Beispiel Dünnschichtsolarzellen, Autoglasscheiben, die nicht beschlagen, radarentspiegelte Verkleidungen für Flughafengebäude usw..

Fig. 2 zeigt eine beispielhafte Beschichtungsvorrichtung in Form einer Sputteranlage 100, bestehend aus einer Vakuumkammer 101 einer Spannungsversorgung 105, einer Anode 106, die hier durch das Substrat 5 verdeckt ist, und einer Kathode 107. In der Vakuumkammer 101 werden einem Festkörper 3' als Target, der aus einem transparenten, leitfähigen Metalloxid besteht, durch Beschuss mit energiereichen Ionen 109, die in einem elektrischen Feld, das die Anode 106 und die Kathode 107 bilden, beschleunigt werden, Atome bzw. Moleküle 110 herausgelöst. Diese Atome bzw. Moleküle 110 scheiden sich an der Oberfläche eines Substrats 5, das z.B. als Glasscheibe auf Walzen 120 mit konstanter Geschwindigkeit durch die Vakuumkammer 101 bewegt wird, ab. Diese Atome 110 bilden dann eine Beschichtung 3. Mit dieser Gasphasenabscheidung können ein oder mehrere Schichten auf das Substrat 5 aufgetragen werden.

Wenn das Targetmaterial selbst aus einem Festkörper 3' aus reinem Metall, also ohne Oxide besteht, kann das sogenannte reaktive Sputtern eingesetzt werden. Beim reaktiven Sputtern entsteht die Beschichtung 3 durch eine chemische Reaktion der aus dem Target 3' herausgelösten Atome, also Atome eines der vorgenannten Metalle mit einem Reaktionsgas, hier Sauerstoff, um eine Oxidschicht 3 auf der Oberfläche des Substrats 5 zu erzeugen. Die chemische Reaktion bei Zink mit Sauerstoff ist



30

wobei sich auf dem Substrat 5 eine Zinkoxidschicht 2 bildet, die bevorzugt etwas substöchiometrisch ist, d.h. $y < 1$. Auf diese Weise können auch mehrere Schichten

verschiedener Metalloxide durch hintereinander ausgeführtes reaktives Sputtern aufgetragen werden.

Fig. 3 zeigt ein Beispiel für eine erfindungsgemäße
5 Beschichtung. Diese Beschichtung besteht aus 4 Schichten, welche von oben nach unten folgendermaßen angeordnet sind: Eine TCO-Schicht 3, die selbst wiederum aus mehreren TCO-Schichten verschiedener TCOs aufgebaut sein kann, einer Interferenzschicht 4a, einer Diffusionssperre 4 und eine
10 weitere Interferenzschicht 4b. Die Diffusionssperre 4 kann auch selbst als Interferenzschicht ausgebildet sein.

Nun werden die Funktionen der Schichten 4a, 4 und 4b erklärt. Zur Verhinderung von Elektrokorrosion ist
15 zwischen der TCO-Schicht 3 und dem Substrat 5 die Natrium-Diffusionssperre 4 eingefügt, so wie dies in Fig. 3 dargestellt ist. Die Dicke der Diffusionssperrschicht 4 beträgt dabei zwischen 5nm und 200nm, bevorzugt zwischen 10nm und 50nm. Besonders bieten sich Siliziumoxid,
20 Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, sowie Mischungen und/oder Verbindungen zweier oder aller dieser Substanzen an. Dabei ist eine leichte Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung vorteilhaft. Diese sollten jedoch bevorzugt in Summe 10% nicht überschreiten, da sonst die
25 Absorption der Diffusionssperre 4 zu hoch wird. Insgesamt sollte die Absorption dieser Teilschicht 2% nicht überschreiten. Dieser Wert berechnet sich als Differenz der Summen aus Lichttransmission und -reflexion bei einer Wellenlänge von 515nm für jeweils das Schichtsystem ohne
30 und mit dieser Diffusionssperre 4.

Zusätzlich zur Diffusionssperrwirkung erfolgt eine Entspiegelung durch destruktive Interferenz von an zwei verschiedenen Schichtgrenzen reflektierten

- Lichtwellenzügen der Wellenlänge λ mit dem Gangunterschied $\lambda/2$: Eine sogenannte Interferenzentspiegelung. Dazu kann sowohl zwischen Diffusionssperrschicht 4 und TCO-Schicht 3 die Interferenzschicht 4a eingefügt werden als auch
- 5 zwischen der Diffusionssperrschicht 4 und Substrat 5 eine entsprechende Interferenzschicht 4b eingefügt werden, wie in Fig.3 gezeigt. Die Dicke der Interferenzschichten 4a bzw. 4b betragen zwischen 20nm und 100nm. Die Interferenzschichten 4a, 4b wirken entspiegelnd.
- 10 Bevorzugte Materialien sind Oxide, Nitride und Carbide von Silizium, Aluminium, Zink, Zinn, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, sowie Mischungen zweier oder mehrerer dieser Substanzen. Es ist auch möglich, die Diffusionssperrschicht 4 selbst als Interferenzschicht
- 15 auszubilden.

- Die Figuren 4a, 4b und 4c, zeigen sehr schematisch eine beispielhafte Temperaturbehandlungsvorrichtung in Form einer Laserbestrahlungsvorrichtung 200, die den
- 20 Substratkörper auf eine Temperatur T_{IIa} erhitzt. Dabei zeigt Fig. 4a einen beschichtete Substratkörper 2 in Form einer rechteckigen Platte, die mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIa} in Pfeilrichtung bewegt wird, in einer Draufsicht. Über dem Substratkörper 2 sind zwei
- 25 Laserbeleuchtungsmodule 208 angebracht, welche zwei Beleuchtungsbereiche 208b, eingezeichnet durch gestrichelte Linien, erzeugen, deren Licht in Form einer Laserlinie 250 fast senkrecht auf die Beschichtung 3 des Substratkörpers 2 auftrifft. Die Beschichtung 3 wird durch
- 30 das Laserlicht erhitzt. Die Laserlinie 250 steht senkrecht zur Bewegungsrichtung der Substratkörpers 2.

Die Lasermodule sind so angeordnet, das die erzeugten linienförmigen Beleuchtungsbereiche 208b nebeneinander

angeordnet zusammen den Substratkörper in seiner gesamten Breite erfassen. Alternativ ist es auch möglich, dass bereits jeder einzelne linienförmige Beleuchtungsbereich 208b den Substratkörper in seiner gesamten Breite erfasst.

5

Fig. 2b zeigt die Bestrahlung des Substratkörpers 2 durch zwei Laserbeleuchtungsmodule 208 in der Frontansicht. Die Abbildungsebene steht also senkrecht zur Bewegungsrichtung des Substratkörpers 2. Auch hier wird deutlich, dass beide
10 Laserbeleuchtungsmodule 208 nebeneinander angeordnet zusammen die gesamte Substratkörperbreite erfassen.

Fig. 2c zeigt die Bestrahlung des Substratkörpers 2 in einer Seitenansicht. Der Laserstrahl 215 steht nicht ganz
15 senkrecht zur beschichteten Oberfläche des Substratkörpers 2, um das Laserbeleuchtungsmodul 208 vor Selbstreflexionen am Substratkörper 2 zu schützen. Um dies zu verdeutlichen, ist der Winkel δ übertrieben groß dargestellt. Die Summe der Beleuchtungsbereiche 208b bildet immer eine scharfe
20 Laserlinie, unter der der Substratkörper 2 entlang seiner gesamten Länge mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIa} auf einer Transporteinrichtung 205 bewegt wird.

Fig. 5a zeigt ein beispielhaftes Laserbeleuchtungsmodul
25 208, das jeweils einen Beleuchtungsbereich 208b erzeugt, der im Querschnitt eine scharfe Laserlinie 250 erzeugt, wie sie in Fig. 5b dargestellt ist. Mehrere Laser 210 sind im Ausführungsbeispiel auf einer Fixiervorrichtung 209 fixiert und sind im Ausführungsbeispiel zueinander
30 parallel auf einer Geraden äquidistant ausgerichtet. Das Laserlicht, das die Laser 210 emittieren, läuft durch einen Kollimator 220, der Zylinderlinsen 221 beinhaltet, die das Laserlicht lateral begrenzen und parallelisieren. Dann trifft das parallelisierte Laserlicht auf einen

Mikrolinsenarray 230, das durch seine asphärischen Linsen 231 das Laserlicht auf eine Laserlinie 250 fokussiert, wie in Fig. 5b dargestellt ist.

- 5 In Fig. 5a sind der Übersichtlichkeit wegen nur fünf fokussierte Laserstrahlen eingezeichnet. In Wirklichkeit stehen diese Laserstrahlen viel enger nebeneinander, so dass ihre Strahlkegel 240 einander überlappen, wie es in Fig. 5b gezeigt ist. Fig. 5b zeigt die Laserlinie 250
- 10 stark vergrößert gegenüber Fig. 5a. Die Strahlkegel 240 sind bedingt durch die asphärischen Linsen 231 im Querschnitt ellipsenförmig, wobei sich die Ellipsen 251 mit ihren langen Halbachsen alle entlang der Laserlinie 250 befinden. Die Ellipsen 251 überlappen sich dabei auf
- 15 der Laserlinie 250. Jede einzelne Ellipse 251 entspricht im Querschnitt dabei einem durch eine asphärische Linse 231 des Mikrolinsenarrays 230 fokussiertem Laserlicht. Dabei muss nicht zwingend einer Ellipse 251 ein bestimmter Laser 210 zugeordnet sein. Die Breite der Laserlinie 250
- 20 ist sehr klein gegenüber der Länge der Laserlinie 250. Das Verhältnis beträgt bevorzugt mindestens 1 zu 100.

- Die Fig. 6 zeigt einen Hochkonvektionsofen 300 als zweite Möglichkeit der Temperaturbehandlung im Verfahrensschritt
- 25 II gemäß dem Hauptanspruch. Das beschichtete Substrat 2 wird in Form von rechteckigen Platten auf Laufwalzen 310 oder Laufbändern 310 dem Hochkonvektionsofen 300 mit konstanter geradliniger Geschwindigkeit v_{IIb} zugeführt. Durch Konvektion wird die Substratschicht 3 des Substrats
- 30 5 auf eine bestimmte Temperatur T_{IIb} erhitzt. Die Temperatur T_{IIb} wirkt auf den Substratkörper 2 für eine bestimmte Zeit Δt ein. Der erhitzte Substratkörper 2 verlässt daraufhin den Hochkonvektionsofen 300.

Fig. 7 zeigt den Verfahrensschritt II im Hochkonvektionsofen 300 näher. Der mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIb} auf einer Transporteinrichtung 310, etwa einem Laufband oder Laufwalzen, bewegte Substratkörper 2 wird durch Heizstrahler 320 erhitzt. Mindestens ein Ventilator 330 sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung der erhitzten Luft. Die Beschichtung 3 und das Substrat 5 werden durch die Konvektion auf eine bestimmte Temperatur T_{IIb} aufgeheizt. Dabei verteilt ein Heizblech 325 die Heizstrahlung der Heizstrahler 320 gleichmäßig entlang der Laufrichtung und sorgt somit zusätzlich für eine homogene Erhitzung der Beschichtung 3.

Die Fig. 8 zeigt einen Zweikammerofen 350 oder Mehrkammerofen oder Mehrzonenofen als weitere Möglichkeit der Temperaturbehandlung im Verfahrensschritt II. Das beschichtete Substrat 2 wird in Form von rechteckigen Platten auf Laufwalzen 310 oder Laufbändern 310 einer ersten Kammer des Zweikammerofen 300 mit konstanter geradliniger Geschwindigkeit v_{IIc} zugeführt. Durch Konvektion wird die Substratschicht 3 des Substrats 5 in der Zeit Δt auf eine erste Temperatur gleichmäßig erhitzt. Danach wird der Substratkörper auf der Transporteinrichtung in eine zweite Kammer transportiert. In der zweiten Kammer wird der Substratkörper durch Konvektion und Strahlung in der Zeit Δt auf eine zweite Temperatur gleichmäßig erhitzt.

Fig. 9 zeigt den Verfahrensschritt II im Zweikammerofen 300 näher. Der mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIc} auf einer Transporteinrichtung 310, wie z.B. ein Laufband oder Laufwalzen, bewegte Substratkörper 2 wird in der ersten Kammer 370 durch mindestens ein Heißluftgebläse 360 gleichmäßig erhitzt. Die Beschichtung 3 und das Substrat 5

werden durch die Konvektion in der Zeit Δt auf eine bestimmte Temperatur zwischen 350°C und 650°C aufgeheizt. Danach öffnet sich das Schott 380 und das Substrat gelangt in eine Schleusenklappe 385. Die Schleusenklappe trennt
5 die erste Kammer 370 von der zweiten Kammer 390 zur thermischen Isolierung, denn in den Kammern 370 und 390 sollen unterschiedliche Temperaturen herrschen.

Danach wird das Substrat auf Laufwalzen in die zweite
10 Kammer 390 des Zweikammerofens 350 geschickt. In der zweiten Kammer 390 wird das Substrat durch mindestens ein Heißluftgebläse 360 und mindestens einem Heizstrahler 320 in der Zeit Δt auf eine Temperatur zwischen 350-700°C, bevorzugt zwischen 500°C und 650°C,
15 gleichmäßig aufgeheizt. Der erhitzte Substratkörper 2 verlässt daraufhin den Zweikammerofen 300.

Fig. 10 zeigt ein Ätzverfahren nach einem Referenzverfahren in Teilschritten von oben nach unten.
20 Der Substratkörper 2 ist im vorangegangenen Verfahrensschritt II temperaturbehandelt worden. Nun wird die Oberfläche des Substratkörpers 2 mit einer Säure, bevorzugt verdünnte Salzsäure, in Kontakt gebracht. Die Salzsäure ätzt homogen über das gesamte Substrat verteilt
25 eine Aufrauhung in die Oberfläche. Die aufgeraute Oberfläche des Substrats hat nun das gewünschte optische Streuverhalten zum Beispiel für Dünnschicht-Solarzellen. Siehe dazu in Fig. 10 nur die oberste und die unterste der sechs Teilzeichnungen.

30

Im Referenzverfahren wird zur Erzeugung komplexerer Strukturen in die Oberfläche eines Substratkörpers 2, die Fotolithographie angewendet. Dabei wird zuerst auf die inzwischen abgekühlte Beschichtung 3 eine Fotoschicht 6

aufgetragen. Danach wird die Fotoschicht 6 durch eine Maske 7 hindurch belichtet, wodurch nur an den Stellen, an den die Maske 7 das Licht durchlässt, die Fotoschicht 6 auf der Beschichtung 3 verschwindet und diese dadurch wieder freilegt. Danach schließt sich das eigentliche Ätzen an, wobei bevorzugt verdünnte Salzsäure oder Flusssäure in die Beschichtung 3 eine Oberflächentextur 3a ätzt und zwar nur an den Stellen ohne Fotoschicht. Danach werden noch die Reste der Fotoschicht 6 entfernt.

10 Bevorzugt wird auch das Ätzen III im Durchlaufverfahren durchgeführt. Siehe dazu alle sechs Teilzeichnungen in Fig. 10.

Fig. 11a und 11b zeigen das erfindungsgemäße Ätzverfahren III, worin nach der Temperaturbehandlung II die Oberflächentextur 3a der Beschichtung 3 statistisch eingestellt wird. Hierbei wird in Fig. 11a das beschichtete Substrat 2 mit statistisch aufgebrachteter Maske 8 gezeigt. Fig. 11b zeigt das beschichtete Substrat 2 nach Durchführung des Ätzschritts.

Als besonders vorteilhaft stellt sich ein Ätzverfahren heraus, bei dem vor dem Ätzen eine Maske auf die Beschichtung durch Sputtern als nicht geschlossene Schicht oder in Inseln 8 aufgebracht wird. Beispielsweise können bei einem mit ZnO_2 -Schicht 3 beschichteten Substrat 5 durch Sputtern Inseln 8 bzw. eine nicht geschlossene Schicht aus SnO_2 gebildet werden

30 Als zweite Methode des Ätzverfahrens wird vor dem Ätzen auf der Beschichtung unter Verwendung eines Komplexbildners eine Maske in situ erzeugt. Vorzugsweise wird als Komplexbildner hierbei mindestens ein Element aus der aus Oxalsäure, Malonsäure und Acetylaceton bestehenden

Gruppe, vorzugsweise Oxalsäure oder Malonsäure eingesetzt. Auf diese Weise setzen sich unlösliche Metallkomplexsalze auf dem Substrat haufenförmig ab, wobei die Haufen auf der Oberfläche des Substrats als Inseln 8 statistisch verteilt
5 sind. Beispielsweise bilden sich bei Verwendung von Zinkoxid als Substrat Zinkmalonat oder Zinkoxalat. Die Haufenbildung kann weiter verbessert werden, wenn gleichzeitig mit oder nach Zugabe des Komplexbildners Essigsäure eingesetzt wird. Auf diese Weise wird der
10 Kontrast zwischen Metalloxidhaufen und Substrat schärfer, was zur Maskenbildung vorteilhaft ist.

Als dritte Methode des Ätzverfahrens wird vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske ein nicht reaktives Pulver,
15 vorzugsweise mindestens ein Element aus der aus Al_2O_3 , SiO_2 und BaSO_4 bestehenden Gruppe auf die Beschichtung 3 mechanisch abgelegt, so dass sich hierdurch Inseln 8 bilden.

20 Als vierte Methode des Ätzverfahrens werden vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske Oligomere, vorzugsweise Siloxanooligomere, auf die Beschichtung gestreut und selektiv angebunden, so dass sich Inseln 8 statistisch verteilt auf der Oberfläche der Beschichtung 3 bilden.

25 Vorzugsweise wird nach Erzeugung der Maske mit mindestens einer Brønsted oder Lewisäure, vorzugsweise mit mindestens einem Element aus der aus Essigsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Eisentrichlorid,
30 Aluminiumtrichlorid und Salzsäure bestehenden Gruppe, insbesondere bevorzugt mit Salzsäure geätzt. Fig. 11b zeigt das beschichtete Substrat 2 nach Durchführung des Ätzverfahrens. Anschließend kann, wie in der letzten

Teilabbildung von Figur 10 gezeigt, die Maske wieder entfernt werden.

- Die Figuren 12a, 12b und 12c zeigen eine alternative
- 5 Temperaturbehandlung der Beschichtung 3 des Substratkörpers 2 mit einem gepulsten Yb:YAG/Scheibenlaser 210. Dies ist eine Alternative zu der Lasertemperaturbehandlung mit mehreren gekoppelten Lasern, die im ersten Ausführungsbeispiel beschrieben ist. Das
- 10 Laserbeleuchtungsmodul 208 besteht hier aus einem Yb:YAG/Scheibenlaser 210, einer Glasfaseroptik 260, optional aus einem Umlenkspiegel 265, einem Fokussiermodul 270 und eine durch einen Motor 280 angetriebene Transporteinrichtung 290, die das Laserbeleuchtungsmodul
- 15 208 quer zur Bewegungsrichtung des Substratkörpers 2 gerade hin und her bewegt und so eine Laserlinie 250 auf der Substratoberfläche erzeugt. Siehe dazu Fig.12a und Fig.12b.
- 20 Der Yb:YAG/Scheibenlaser 210 ist ein Festkörperlaser, bei welchem das aktive Medium (der Laser-Kristall) die Form einer Scheibe hat. Der Laserstrahl 215 wird durch mehrfache Durchgänge einer Pumpstrahlung durch die Laserscheibe erzeugt. Einer der Resonatorspiegel ist an
- 25 der Rückseite der Kristallscheibe aufgedampft, der andere Spiegel ist der Auskoppelspiegel und befindet sich in einiger Entfernung zur Scheibe. Vorteil dieser Form des Lasers ist die bessere Kühlung des Laserkristalls. Dieser ist mit der verspiegelten Fläche auf eine Wärmesenke
- 30 geklebt und unterliegt wegen der Wärmeableitung über eine gesamte Grundfläche der Laserscheibe nur geringen mechanischen Spannungen, wodurch eine gute Fokussierbarkeit im Vergleich zu anderen Hochleistungs-Festkörperlasern erreicht wird. Typisches Kristallmaterial

ist hoch Ytterbium-dotiertes YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) beim sogenannten Yb:YAG-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 1030 nm.

5 Zum Unterschied zu der in Fig.5a-b beschriebenen Erzeugung der Laserlinie 250, bei der die Laserlinie 250 durch mehrere Laser 210 gleichzeitig gebildet wird, wird hier die Laserlinie 250 durch einen Yb:YAG/Scheibenlaser 210 erzeugt, dessen gepulster Laserstrahl 215, der durch eine
10 Glasfaseroptik 260, z.B. ein Laserlichtkabel, geführt wird, beispielsweise umgelenkt durch einen Spiegel 265 und fokussiert durch ein Fokussiermodul 270, senkrecht zur Bewegungsrichtung x, also in y-Richtung des Substratkörpers 2 über dessen gesamte Breite linear hin- und her- bewegt wird. Siehe dazu Fig. 12a und Fig. 12b.
15 Die Bewegung des Laserbeleuchtungsmoduls 208 erfolgt in Fig. 12a senkrecht zur Zeichenebene durch eine mit einem Motor 280 angetriebene Transporteinrichtung 290, etwa einer Rollschiene.

20

Dabei kann der Beleuchtungsbereich 208b, d.h. der Laserstrahl-Fokus, auf der Substratoberfläche 3 kreisförmig oder rechteckig sein, wie in Fig.12c zu sehen ist. Ein kreisförmiger Laserstrahl-Fokus ist konventionell
25 und daher leicht zu erzeugen, hat aber den Nachteil, dass man mit nebeneinandergesetzten Kreisen eine ebene Oberfläche nicht flächendeckend parkettieren kann. Es bleiben Lücken auf der Substratoberfläche. Um diese Lücken zu vermeiden, muss man in diesem Fall den Laserstrahl 215
30 so bewegen, dass sich die Kreise auf der Substratoberfläche überlappen und für eine möglichst gleichmäßige Abdeckung der Substratoberfläche sorgen. Siehe dazu die Fig. 12c.

Eine andere Möglichkeit ist es, den Laserstrahl 215 im Laserbeleuchtungsmodul 208 optisch so zu führen, dass der Laserstrahl-Fokus ein Rechteck bildet, womit eine lückenlose Überdeckung durch eine nahezu schachbrettartige Parkettierung der Beschichtung 3 möglich ist. Eine deckende Parkettierung mit Rechtecken kann schneller erfolgen als eine deckende Parkettierung (bei gleicher Scangeschwindigkeit) mit flächengleichen Kreisen, die ja zur Deckung erst noch überlappt werden müssen. Siehe auch dazu die Fig. 12c. Den rechteckigen Laserfokus kann man durch eine Führung des Laserstrahls 215 durch eine Glasfaseroptik 260 erzielen, deren Glasfasern am Ende einen rechteckigen Querschnitt aufweisen. Dieser im Querschnitt rechteckige Laserstrahl 215 kann dabei umgelenkt werden durch einen Spiegel 265 und fokussiert werden durch ein Fokussiermodul 270. Siehe dazu Fig. 12a.

Da die mittlere Scangeschwindigkeit v_{scan} des Yb:YAG/Scheibenlasers 210 und die dazu senkrecht gerichtete Transportgeschwindigkeit $v_{substrat}$ des Substratkörpers 2 sich überlagern, erzeugt der Laserstrahl 215 auf der Oberfläche des Substratkörpers 2 genaugenommen eine Zickzacklinie 250, wie in Fig. 12b zu sehen ist. Wenn die mittlere Scangeschwindigkeit v_{scan} des Yb:YAG/Scheibenlasers hinreichend groß gegenüber der Transportgeschwindigkeit $v_{substrat}$ des Substratkörpers ist, wird die Parkettierung deckend. Der Laserstrahl 215 scannt in der Zeit T_s mit der mittleren Scangeschwindigkeit v_{scan} die Breite B in y-Richtung des Substratkörpers 2 bei der Hin und Her-Bewegung zweimal ab. Somit gilt $T_s = 2B/v_{scan}$. In dieser Zeit T_s , in der sich das Laserbeleuchtungsmodul 208 in y-Richtung einmal hin und her bewegt hat, muss sich der Substratkörper 2 in der x-Richtung gerade um die Länge

Δx des rechteckigen Laserfokus bewegt haben, damit die Parkettierung deckend wird:

$$\Delta x = v_{\text{substrat}} T_s = v_{\text{substrat}} 2B / v_{\text{scan}} .$$

5

Folglich gilt

$$v_{\text{scan}} = \frac{2B}{\Delta x} \cdot v_{\text{substrat}} ,$$

Sind also die Geschwindigkeiten v_{scan} und v_{substrat} nach
10 dieser Gleichung aufeinander abgestimmt, scannt das
Laserbeleuchtungsmodul 208 die gesamte Oberfläche des
Substratkörpers 2 zeilenweise deckend ab und kann damit
die Beschichtung 3 des Substratkörpers 2 homogen erwärmen.
Die Rechtecke überlappen sich allerdings dabei. Es ist
15 aber auch denkbar, dass, solange das
Laserbeleuchtungsmodul 208 eine Zeile des Substratkörpers
2 abscannt, die Transporteinrichtung 205 den
Substratkörper 2 anhält und ihn nur zwischen den
zeilenweisen Scans um die Einheit Δx weiterbewegt. Somit
20 wird eine Zickzackbewegung auf jeden Fall ausgeschlossen,
und die Rechtecke überlappen sich nicht.

Im Folgenden wird ein erstes Ausführungsbeispiel des
Verfahrens anhand der Figuren ausführlich beschrieben.

25

Ein Substrat 5, vorzugweise aus Glas, wird im
Verfahrensschritt I mit einem leitfähigen, transparenten
Metalloxid beschichtet, welches im Wesentlichen aus
Zinkoxid, Cadmiumoxid, Zinnoxid, Indiumoxid oder aus
30 Mischungen von zwei oder mehreren dieser Oxide besteht.

Beschichtet wird mit einer Beschichtungsvorrichtung 100,
siehe Fig. 2, die das Metalloxid mittels physikalischer

oder chemischer Gasphasenabscheidung in einem Vakuumprozess auf dem Substrat 5 abscheidet. Die Beschichtung wird bei kleinen Substrattemperaturen T_I vorgenommen. Die Substrate 5 werden dabei bevorzugt während oder vor der Beschichtung nicht gesondert beheizt. Die Abscheidung der transparenten leitfähigen Schicht 2 erfolgt in einem Vakuumprozess mittels physikalischer Gasphasenabscheidung durch Sputtern oder reaktives Sputtern oder durch Verdampfen oder durch thermisches Verdampfen oder durch Elektronenstrahlverdampfen oder durch Laserstrahlverdampfen.

Die Abscheidung der transparenten leitfähigen Schicht 3 kann in einem Vakuumprozess auch chemisch oder speziell durch thermisch aktivierte chemische oder durch plasmaaktivierte chemische oder durch laseraktivierte Gasphasenabscheidung erfolgen. Auch kann bei der Abscheidung der transparenten leitfähigen Schicht 3 die chemische Gasphasenabscheidung oder die thermisch aktivierte chemische Gasphasenabscheidung in einzelnen, jeweils nur aus einer der konstituierenden Komponenten bestehenden und maximal eine Monolage umfassenden Teilschichten erfolgen.

Als dritte Möglichkeit kann die Abscheidung der transparenten leitfähigen Schicht(en) 3 nasschemisch, z.B. durch ein Sol-Gel Verfahren oder durch ein Druckverfahren erfolgen. Ausführlich beschrieben wird hier in diesem ersten Ausführungsbeispiel das Sputtern, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Einem Festkörper 3', der aus einem transparenten, leitfähigen Metalloxid besteht, werden in einer Vakuumkammer 101 durch Beschuss mit energiereichen Ionen 109 Atome 110 herausgelöst. Diese Atome scheiden sich an der Oberfläche eines Substrats 5, das in einem

Durchlaufverfahren mit konstanter Geschwindigkeit v_I auf einer Transporteinrichtung 120 durch die Vakuumkammer 101 bewegt wird, ab.

- 5 Die Abscheidung der transparenten leitfähigen Schicht 3 erfolgt bevorzugt bei einer Substrattemperatur T_I , die höchstens 180°C, weiter bevorzugt höchstens 160°C, noch weiter bevorzugt höchstens 150°C, insbesondere bevorzugt höchstens 130°C beträgt. Der so mit der Beschichtung 3
- 10 beschichtete Substratkörper 2 verlässt auf der Transporteinrichtung 120 die Sputteranlage 100. Bevorzugt wird das Substrat nicht eigens vorgeheizt, sondern die Abscheidung erfolgt anfangs auf dem sich auf Raumtemperatur befindlichen Substrat. Durch das
- 15 Beschichten erhöht sich die Temperatur des Substrats gleichmäßig, bis sich durch Konvektion und Abstrahlungsverluste ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich bevorzugt die vorstehend genannte Temperatur.

20

- Im nächsten optionalen Verfahrensschritt II zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit und optischen Transmission wird das beschichtete Substrat 2 einer Temperaturbehandlung durch Laserbestrahlung, auch
- 25 Lasertempnern genannt, unterzogen. Die Beschichtung 3 wird durch das Lasertempnern dabei auf eine Temperatur T_{IIa} von z.B. 200°C erhitzt. Das Lasertempnern erfolgt fast senkrecht zur ebenen Oberfläche der Beschichtung 3 des Substratkörpers 2. Wie in Fig. 4c gezeigt ist, ist der
- 30 Laserstrahl gegen die Senkrechte der Oberfläche um einen kleinen Winkel δ geneigt, um die Laser 210 vor seinem eigenen emittierten Licht durch die Reflexion an der Beschichtung 3 zu schützen. Das von vielen Einzellasern 210 erzeugte Laserlicht wird durch Kollimatoren 220 und

anschließend durch asphärische Linsen 231 geleitet. Dabei bilden mindestens zwei Laser 210, ein Kollimator 220 mit Zylinderlinsen 221 und ein sogenanntes Mikrolinsenarray 230 mit asphärischen Linsen 231 je ein

5 Laserbeleuchtungsmodul 208, wie es in der Figur 5a näher beschrieben ist. Die asphärischen Linsen 231 des Mikrolinsenarrays 230 fokussieren das durch die Kollimatoren 230 parallelisierte Laserlicht, so dass jeder einzelne Strahl einen Strahlkegel 240 erzeugt, der im

10 Fokus einen elliptischen Querschnitt aufweist. Die langen Hauptachsen der Ellipsen 251 dieser Strahlkegel 240 befinden sich alle auf einer geraden Linie, einer sogenannten Laserlinie 250. Die lineare Leitungsdichte P_{lin} dieser Laserlinie 250 beträgt z.B. 450 Watt/cm. Dabei

15 überlappen sich diese Ellipsen 251 in Richtung ihrer längeren Halbachse, wie es in Fig. 5b dargestellt ist. Die Ellipsen 251, insbesondere die Länge der beiden kurzen Halbachsen, sind klein gegen die Länge der Laserlinie 250. Das Verhältnis von der Länge zur Breite der Laserlinie

20 250, wobei die Breite durch die kurzen Halbachsen der Ellipsen 251 bestimmt ist, ist dabei vorteilhafterweise größer als 100. Somit kann eine starke Fokussierung erzielt werden.

25 Jedes einzelne Laserbeleuchtungsmodul 208 erzeugt eine Laserlinie 250. Um aber das beschichtete Substrat 2 in seiner ganzen Breite gleichmäßig zu bestrahlen, werden die Laserbeleuchtungsmodule 208 so ausgerichtet, dass sie eine gemeinsame Laserlinie 250 auf der Beschichtung 3 abbilden.

30 Dabei können sich die einzelnen Beleuchtungsbereiche 208b, die jeweils von einem Laserbeleuchtungsmodul 208 erzeugt werden, zu einer gemeinsamen Laserlinie 250 überlappen, oder die einzelnen Beleuchtungsbereiche 208b sind in

mehreren Streifen nebeneinander geordnet und bilden so eine gemeinsame Laserlinie 250.

Vorteilhaft wird dabei das Durchgangsverfahren angewendet, in dem das beschichtete Substrat 2 auf einer Transporteinrichtung 205 mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIa} geradlinig bewegt wird und die Laserbeleuchtungsmodule 208 stationär angeordnet sind. Die Substratbreite beträgt dabei zwischen 1m und 6m. Die Laserlinie 250 überstreicht die gesamte Breite des Substrats senkrecht zur Bewegungsrichtung, da die Beleuchtungsbereiche 208b entsprechend nebeneinander angeordnet sind.

Bei dieser erfindungsgemäßen Temperaturbehandlung durch Laserstrahlen werden ca. 10-20% der Strahlungsenergie des Laserlichts in die Schicht 3 eingekoppelt.

Das Tempern durch Laserbestrahlung erfolgt bevorzugt in einem Wellenlängenbereich von 800nm bis 1200nm. Beim Tempern durch Laserbestrahlung werden für das erfindungsgemäße Verfahren im Wellenlängenbereich von 800nm bis 1000nm bevorzugt Dioden-Laser insbesondere mit einer Wellenlänge von 808nm bzw. 950nm und im Wellenlängenbereich von 1000nm bis 1200nm Festkörperlaser eingesetzt. Für die Wellenlänge 950nm sind zum Beispiel InGaAs-Dioden-Laser geeignet. Laserdioden sind sehr klein und erfordern nur wenig Aufwand beim Betrieb. Eine nützliche Eigenschaft von Laserdioden ist ihre hohe Modulationsbandbreite. Durch Modulation des elektrischen Stromes, der durch die Diode fließt, kann man eine nahezu lineare Änderung der Ausgangsleistung erreichen. Diodenlaser sind die effizientesten Strahlungsquellen im nahen Infrarotbereich und haben Wirkungsgrade bis über 50%.

Betrachtet man das Reflexionsspektrum einer TCO-Schicht, so stellt man fest, dass an der Plasmakante, die definitionsgemäß eine charakteristische Struktur in einem Reflexionsspektrum ist, die Absorption mit steigender Wellenlänge zunimmt, die Eindringtiefe nimmt hingegen ab. Die Plasmakante tritt bei Festkörpern an der Stelle im Spektrum auf, wo die Plasmaresonanz auftritt. Dort weist der Realteil ϵ_1 der Dielektrizitätskonstanten eine Nullstelle auf. Bei $\epsilon_1=1$ verschwindet die Reflexion. Bei ca. 1000nm ist die Absorption jedoch relativ gering. Um aber die Laserleistung effektiv zu nutzen, werden daher im Wellenlängenbereich von 1000nm bis 1200nm, insbesondere Nd:YAG-Laser oder Yb:YAG-Laser eingesetzt.

Ein Nd:YAG-Laser bzw. Yb:YAG-Laser ist ein Festkörperlaser, der als aktives Medium einen Neodym- bzw. einen Yttrium YAG-Kristall verwendet. Nd:YAG steht für Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser. Der Nd:YAG-Laser emittiert im Infrarotbereich mit der Wellenlänge 1064 nm. Der Yb:YAG-Laser ist ein Ytterbium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser. Der Yb:YAG-Laser strahlt mit einer Wellenlänge von 1030 nm. Dieser Yb:YAG-Laser wird jedoch bevorzugt im gepulsten Scanmodus eingesetzt. Siehe dazu Figur 11a-c, welche eine alternative Laser-Temperaturbehandlung durch einen YB:YAG/Scheibenlaser beschreibt. Alternativ eignet sich auch ein Er:YAG-Laser, Ho-YAG-Laser oder CO₂-Laser. Alle Laser können gepulst oder kontinuierlich betrieben werden. Die Festkörperlaser können als Stab oder Scheibe oder als Faser ausgeführt werden.

Nach dem Lasertempern folgt der Verfahrensschritt III. Das inzwischen abgekühlte beschichtete Substrat 2 wird nun in einer Ätzeinrichtung 400 geätzt. Dazu ist der Ablauf der

Ätzung in Fig. 8 dargestellt. Dieser optionale Ätzschritt III kann nur erfolgen, wenn die Dichte δ der Beschichtung 3 durch die Temperaturbehandlung II einen bestimmten Wert erlangt hat. Durch die Ätzung wird der dritte gewünschte Parameter eingestellt: Das optische Streuverhalten der Beschichtung 3. Dazu wird durch eine Behandlung bevorzugt mit verdünnter Salzsäure (0,1% bis 5%) eine bestimmte Oberflächentextur geätzt. Das Ätzen wird dabei bevorzugt in einem Durchlaufverfahren durchgeführt, bei dem die Ätzvorrichtung ortsfest ist und das beschichtete Substrat 2 mit konstanter Geschwindigkeit v_{III} durch diese Ätzvorrichtung 400 hindurch bewegt wird.

Im Folgenden wird ein zweites erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel anhand der Figuren ausführlich beschrieben. In diesem zweiten Ausführungsbeispiel entspricht der Verfahrensschritt I dem aus dem ersten Ausführungsbeispiel, der hier nicht wiederholt beschrieben wird. Im Verfahrensschritt II dieses zweiten Ausführungsbeispiels ist die Temperaturbehandlungsvorrichtung ein Hochkonvektionsofen 300. In diesem Hochkonvektionsofen 300 wird das beschichtete Substrat 2 im Wesentlichen durch Konvektion gleichmäßig erhitzt, um die gewünschten beiden Parameter elektrische Leitfähigkeit und optische Transmission einzustellen.

Der Substratkörper 2, ein beschichtetes Glas, fährt auf einem Förderband 310 oder auf Walzrollen 310 mit konstanter Geschwindigkeit v_{IIB} durch den Hochkonvektionsofen 300. Die durch Heizstrahler 320 erhitzte Luft heizt die Beschichtung 3 auf, kühlt durch die Wärmeübertragung auf die Beschichtung 3 deswegen etwas ab, wird durch Ventilatoren 330 nach oben gewirbelt, die

auch dafür sorgen, dass neue heiße Luft auf die Beschichtung 3 zu nach unten gewirbelt wird. Siehe dazu die Figur 7.

- 5 Angetrieben durch Ventilatoren 330 wird die Konvektion so gleichmäßig in Gang gehalten, und somit wird die Beschichtung gleichmäßig erhitzt z.B. auf die Temperatur $T_{Iib} = 200^{\circ}\text{C}$. Die Ventilatoren 330 können dabei, wie in der Fig. 7 gezeigt ist, in Reihen entlang der Laufrichtung der
- 10 Transporteinrichtung 310 angeordnet sein, wobei jeweils zwei benachbarte Ventilatoren 330 gegensinnig rotieren, so dass sich vorteilhaft die auf- und absteigenden Konvektionsströme sich jeweils gegenseitig verstärken. Die Wärmeübertragung geschieht dabei nicht nur durch
- 15 Konvektion, also durch den Transport von Teilchen, sondern auch direkt durch Strahlung und durch Wärmeleitung durch das Substrat 5. Den größten Anteil an der Erwärmung der Beschichtung 3 hat dabei die Konvektion, wohingegen die Anteile von Strahlung und Wärmeleitung wesentlich geringer
- 20 sind. Auf der Oberseite des Substratkörpers 2 wird ein Teil der Wärme von der Beschichtung durch Strahlung und Konvektion absorbiert, ein Teil der Strahlung und Konvektion wird reflektiert und ein Teil der Strahlung und Konvektion wird durchgelassen (Transmission). Auf der
- 25 Unterseite des Substratkörpers 2 geht ein Teil der Wärme durch das Substrat 5 und erreicht so durch Wärmeleitung von unten die Beschichtung 3.

- Wie anhand der Figuren 8 und 9 beschrieben, kann
- 30 alternativ die Erhitzung des Substratkörpers 5 durch Strahlung und Konvektion auch in einem Zweikammerofen 350 durchgeführt werden. Im Zweikammerofen 350 werden neben Heizstrahlern 320 auch Heißluftgebläse 360 eingesetzt, die

den Substratkörper 2 durch Konvektion gleichmäßig aufheizen.

Die beiden einzustellenden physikalischen Größen der elektrischen Leitfähigkeit und optischen Transmission können durch die Temperatur T_{IRb} und die Dauer Δt_{IRb} der Temperaturbehandlung beeinflusst werden. Diesem Verfahrensschritt II schließt sich ein Ätzschritt III an, der im ersten Ausführungsbeispiel beschrieben ist.

10

Durch die Laserbestrahlung, wie sie im ersten Ausführungsbeispiel beschrieben worden ist, oder die Temperaturbehandlung in einem Hochkonvektionsofen bzw. Zweikammerofen, wie sie im zweiten Ausführungsbeispiel beschrieben ist, werden die elektrische und die optische Leitfähigkeit erheblich verbessert, wobei mit dem Lasertempnern die besten Ergebnisse erzielt werden.

Man kann mit diesen beiden Temperaturbehandlungen (II) einen spezifischen Widerstand von $100\mu\Omega\text{cm}$ bis $1.000\mu\Omega\text{cm}$, bevorzugt von $200\mu\Omega\text{cm}$ bis $750\mu\Omega\text{cm}$, eine Elektronenkonzentration von $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ bis $8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, sowie eine Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $75\text{ cm}^2/\text{Vs}$, bevorzugt zwischen $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $45\text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielen.

Alle beschriebenen und/oder gezeichneten Merkmale können im Rahmen der Erfindung vorteilhaft miteinander kombiniert werden. Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten
5 Gegenstands (2) durch Abscheidung (I) mindestens einer
transparenten leitfähigen Metalloxidschicht (3) auf einem
Substrat (5),
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Oberflächentextur (3a) der Metalloxidschicht (3)
10 durch ein Ätzverfahren (III) statistisch eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach der Abscheidung (I) eine Temperaturbehandlung
15 (II) der Schicht (3) erfolgt, wobei das Ätzverfahren (III)
nach der Temperaturbehandlung (II) durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass vor dem Ätzen eine Maske auf die Schicht (3) durch
Sputtern als nicht-geschlossene Schicht oder in Inseln
aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass die mittlere Dicke der Maske höchstens 15nm, weiter
bevorzugt höchstens 10nm, insbesondere bevorzugt höchstens
5nm beträgt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Materialien für die Maske aus Materialien
ausgewählt werden, die langsamer in HCl geätzt werden als
mit Al dotiertes ZnOx ($x \leq 1$), vorzugsweise aus der aus

SnOx, SnZnOx, TiOx, SiOx, mit Al dotiertes SiOx, InSnOx (ITO), insbesondere mit N oder C angereichertes InSnOx (ITO), wobei gilt $x \leq 2$, bestehenden Gruppe ausgewählt werden.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor dem Ätzen auf der Schicht (3) unter Verwendung
eines Komplexbildners eine Maske in situ, insbesondere
10 durch ein nasschemisches Tauch- oder Sprühverfahren,
erzeugt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

15 dass als Komplexbildner mindestens ein Element aus der aus
Oxalsäure, Malonsäure und Acetylaceton bestehenden Gruppe,
vorzugsweise Oxalsäure oder Malonsäure eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

20 **dadurch gekennzeichnet,**
dass gleichzeitig mit oder nach Zugabe des Komplexbildners
eine nicht-komplexbildende Säure, vorzugsweise eine
Monocarbonsäure, insbesondere bevorzugt Essigsäure
eingesetzt wird.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

dass vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske ein nicht-
reaktives Pulver, vorzugsweise mindestens ein Element aus
30 der aus Al₂O₃, SiO₂ und BaSO₄ bestehenden Gruppe, auf die
Schicht (3) mechanisch abgelegt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor dem Ätzen zur Erzeugung einer Maske Oligomere,
vorzugsweise Siloxanooligomere, auf die Beschichtung (3)
5 gestreut und selektiv angebunden werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach Erzeugung der Maske mit mindestens einer
10 Broensted- oder Lewissäure, vorzugsweise mindestens einem
Element aus der aus Essigsäure, Zitronensäure,
Ameisensäure, Eisentriclorid, Aluminiumtrichlorid, und
Salzsäure bestehenden Gruppe, insbesondere bevorzugt
Salzsäure geätzt wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht (3) aus ZnO_y , vorzugsweise mit Al
dotiertem ZnO_y , insbesondere mit bis zu 2at% Al bezogen auf
20 Zn dotiertem ZnO_y , wobei $0 < y \leq 1$ ist, hergestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Einstellen der Oberflächentextur (3a) durch einen
25 Ätzschritt (III) in einem Durchlaufverfahren erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperaturbehandlung (II) in einem
30 Durchlaufprozess erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen Substrat (5) und leitfähiger Schicht (3)
eine Diffusionssperre (4) eingefügt wird.
- 5
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen Substrat (5) und leitfähiger Schicht (3)
oder Substrat (5) und Diffusionssperre (4) eine optische
10 Interferenzschicht (4a, 4b) eingefügt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Diffusionssperre (4) selbst als optische
15 Interferenzschicht (4a, 4b) ausgebildet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abscheidung (I) der transparenten leitfähigen
20 Schicht (3) durch Sputtern oder durch Verdampfen,
insbesondere durch thermisches Verdampfen oder durch
Elektronenstrahlverdampfen oder durch
Laserstrahlverdampfen, erfolgt.
- 25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abscheidung (I) der transparenten leitfähigen
Schicht (3) durch chemische, insbesondere durch thermisch
aktivierte chemische Gasphasenabscheidung, erfolgt.
- 30
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abscheidung (I) der transparenten leitfähigen
Schicht (3) in einzelnen, jeweils nur aus einer der

konstituierenden Komponenten bestehenden und maximal eine Monolage umfassenden Teilschichten erfolgt.

21. Verfahren nach Anspruch 20,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

dass die Abscheidung (I) der transparenten leitfähigen Schicht (3) durch plasmaaktivierte chemische oder durch laseraktivierte chemische Gasphasenabscheidung erfolgt.

10 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abscheidung (I) der transparenten leitfähigen Schicht (3) durch ein Sol-Gel Verfahren oder durch ein Druckverfahren erfolgt.

15

23. Beschichteter Gegenstand erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22.

20

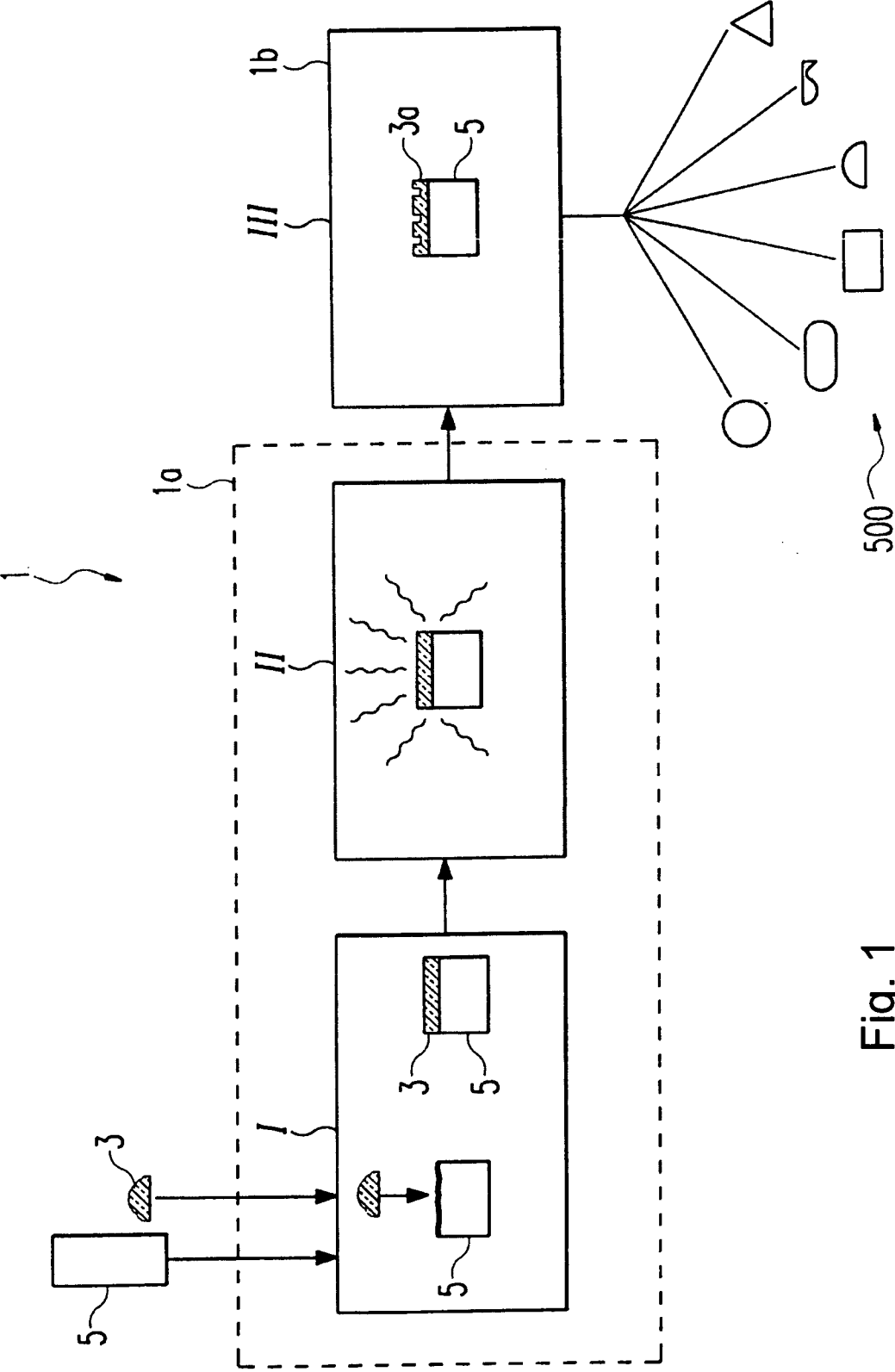


Fig. 1

2/10

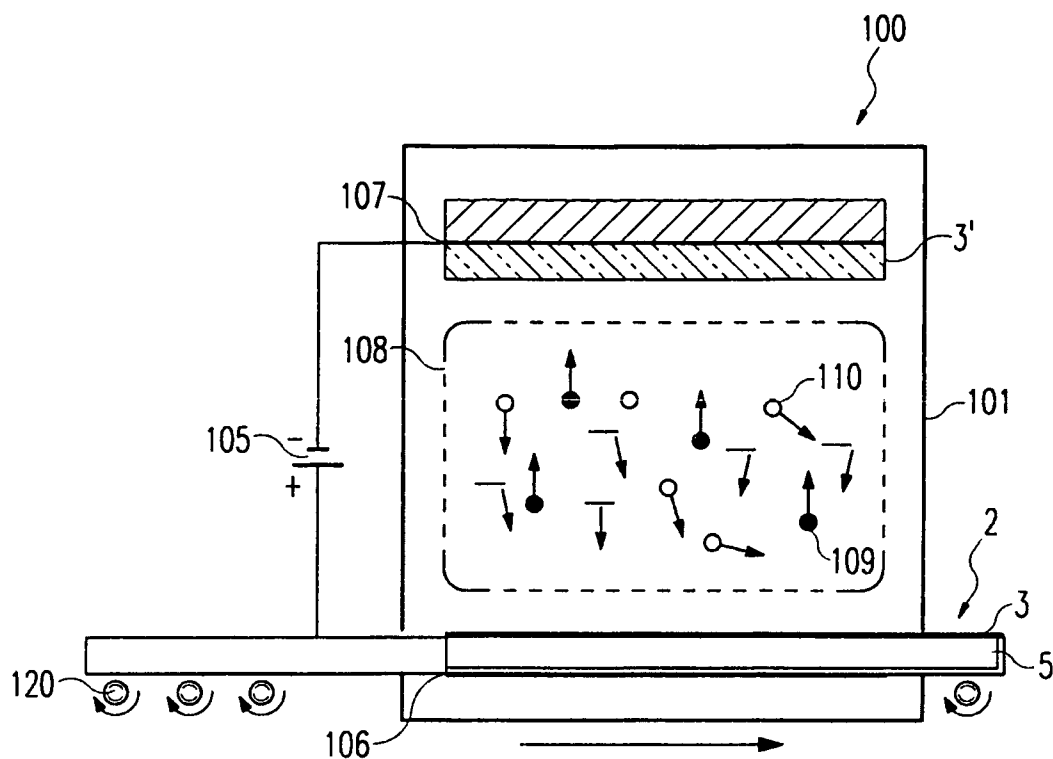


Fig. 2

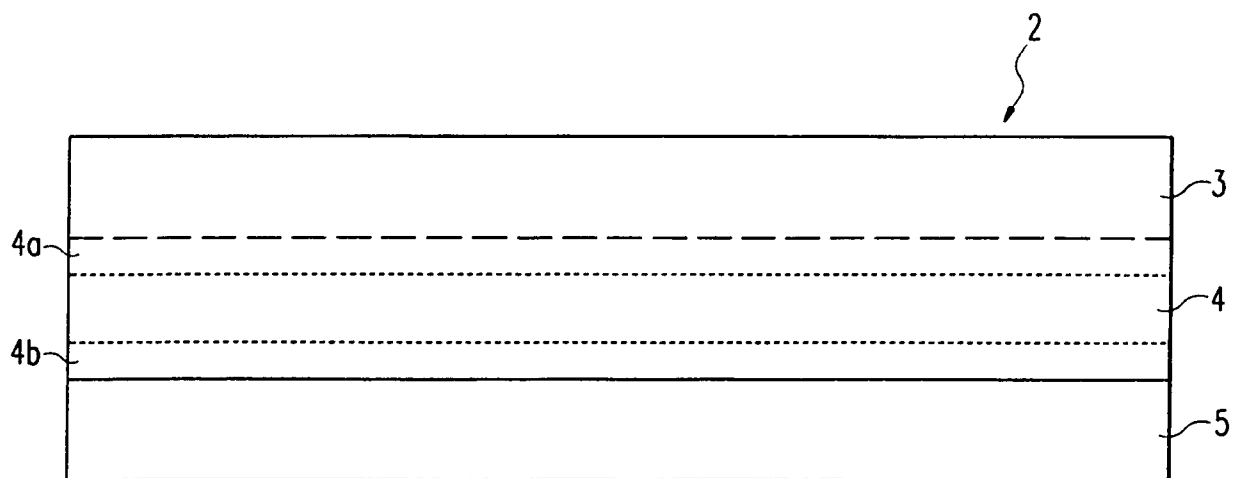


Fig. 3

3/10

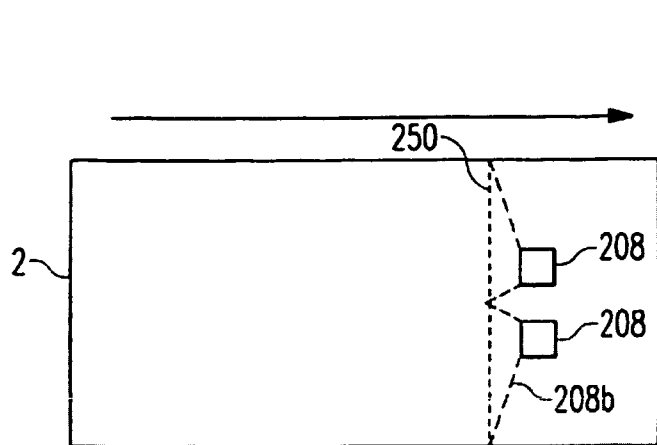


Fig. 4a

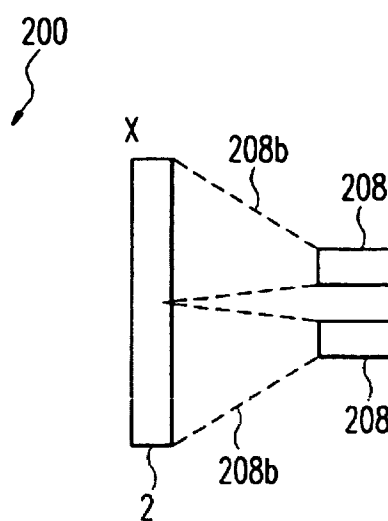


Fig. 4b

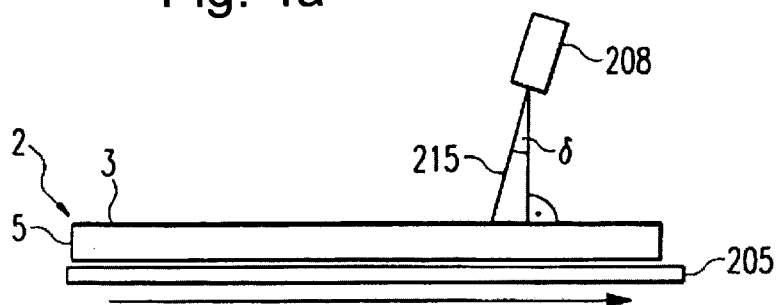


Fig. 4c

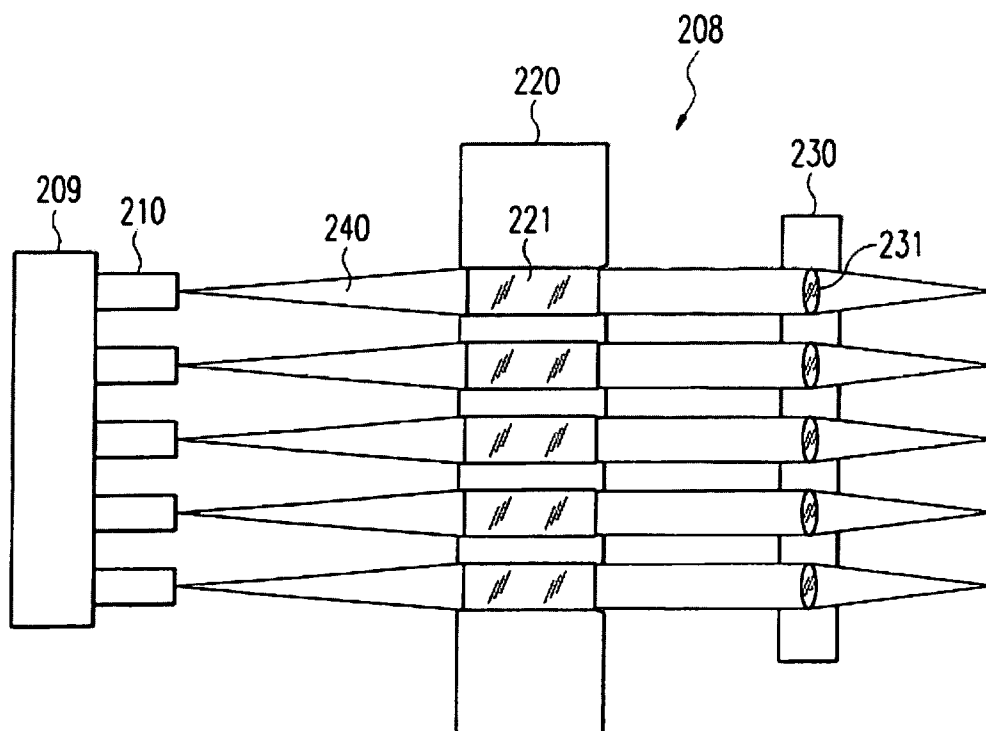


Fig. 5a

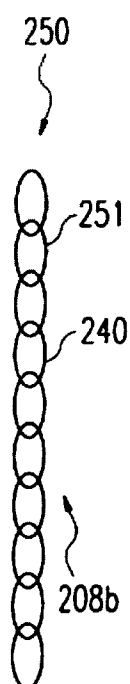


Fig. 5b

4/10

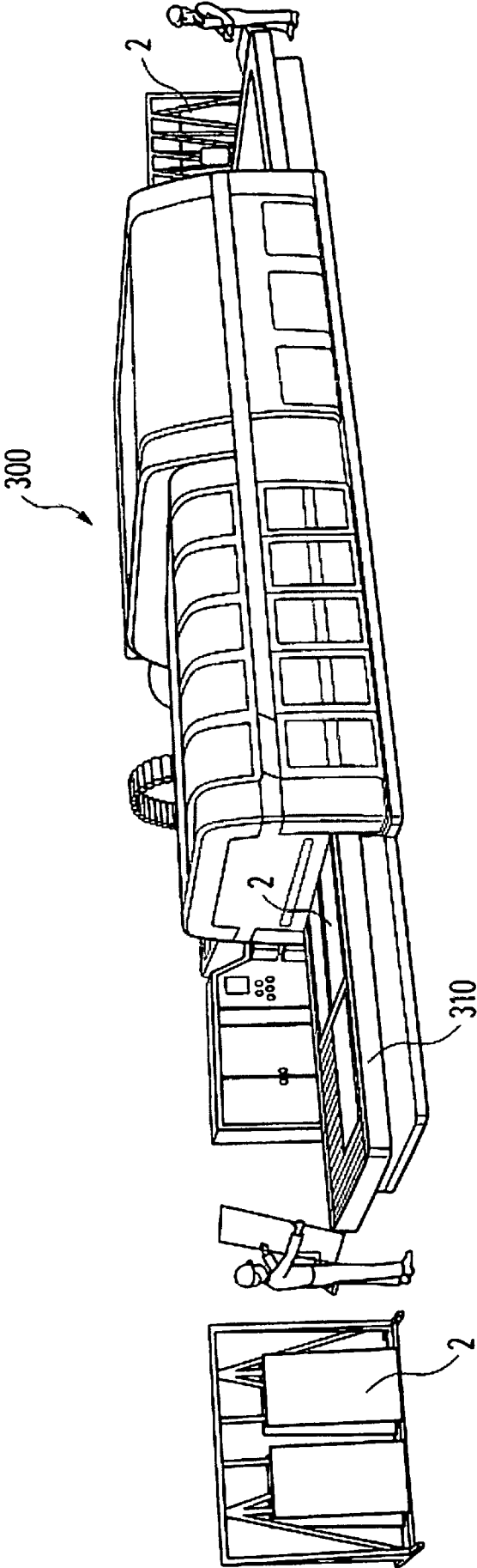


Fig. 6

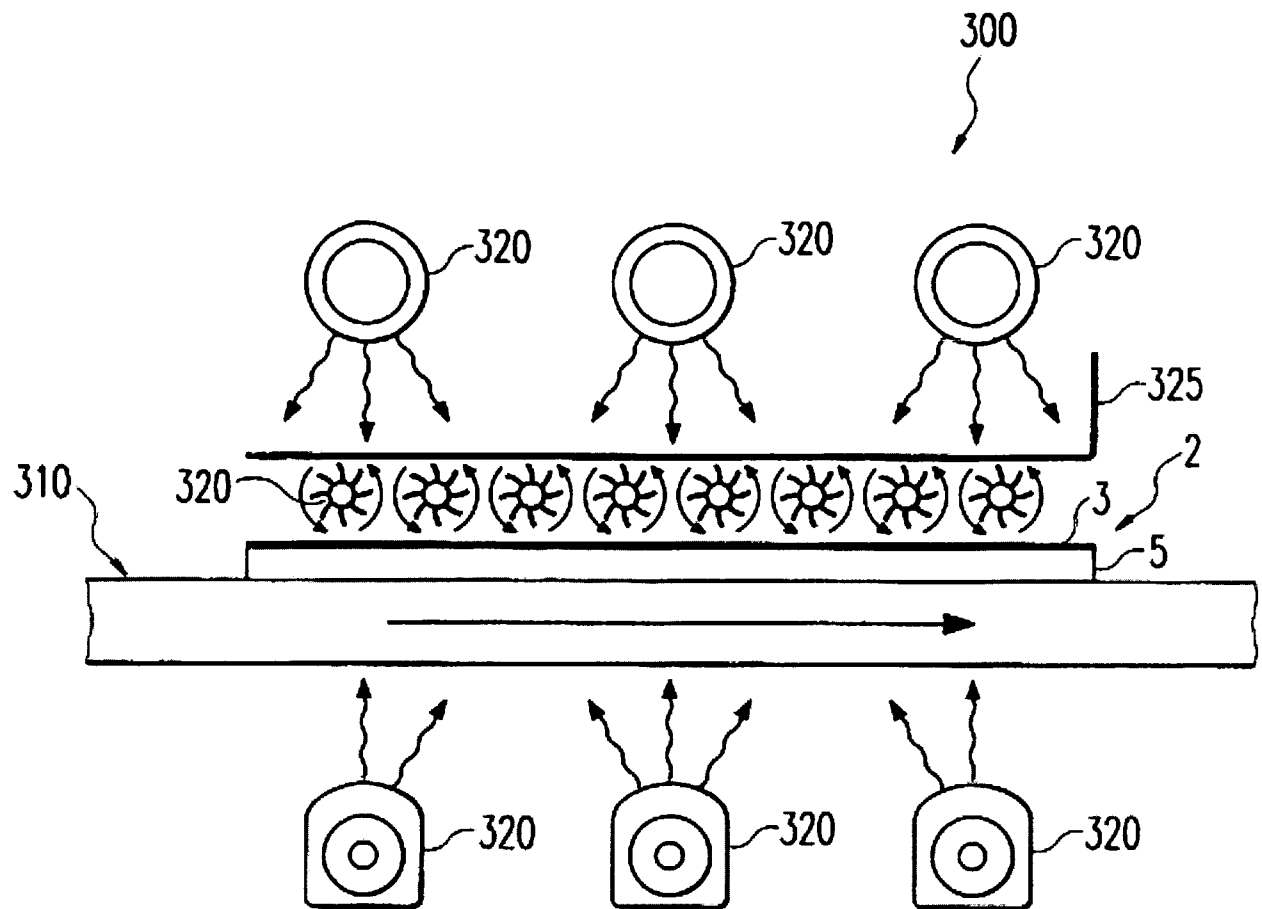


Fig. 7

6/10

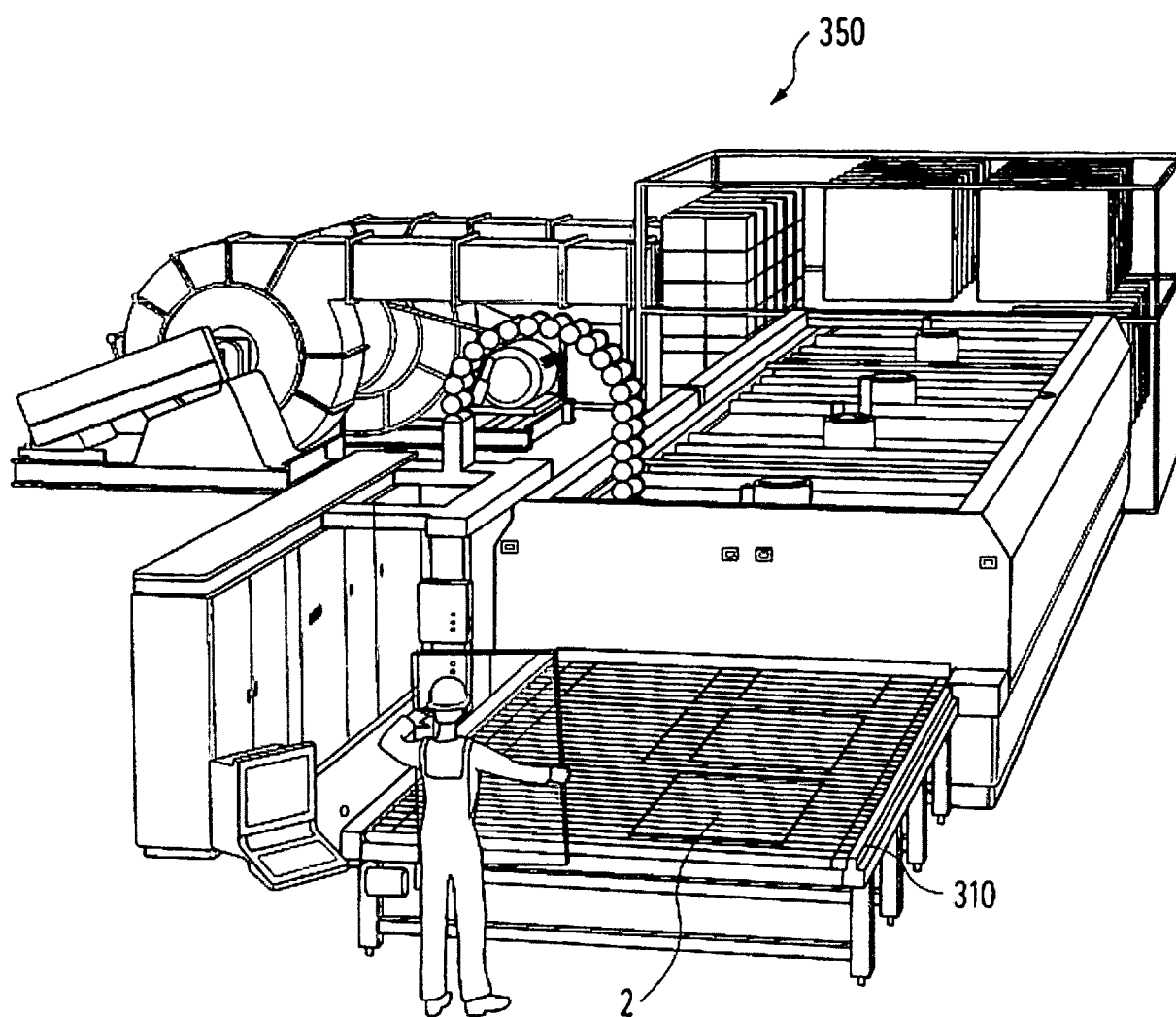


Fig. 8

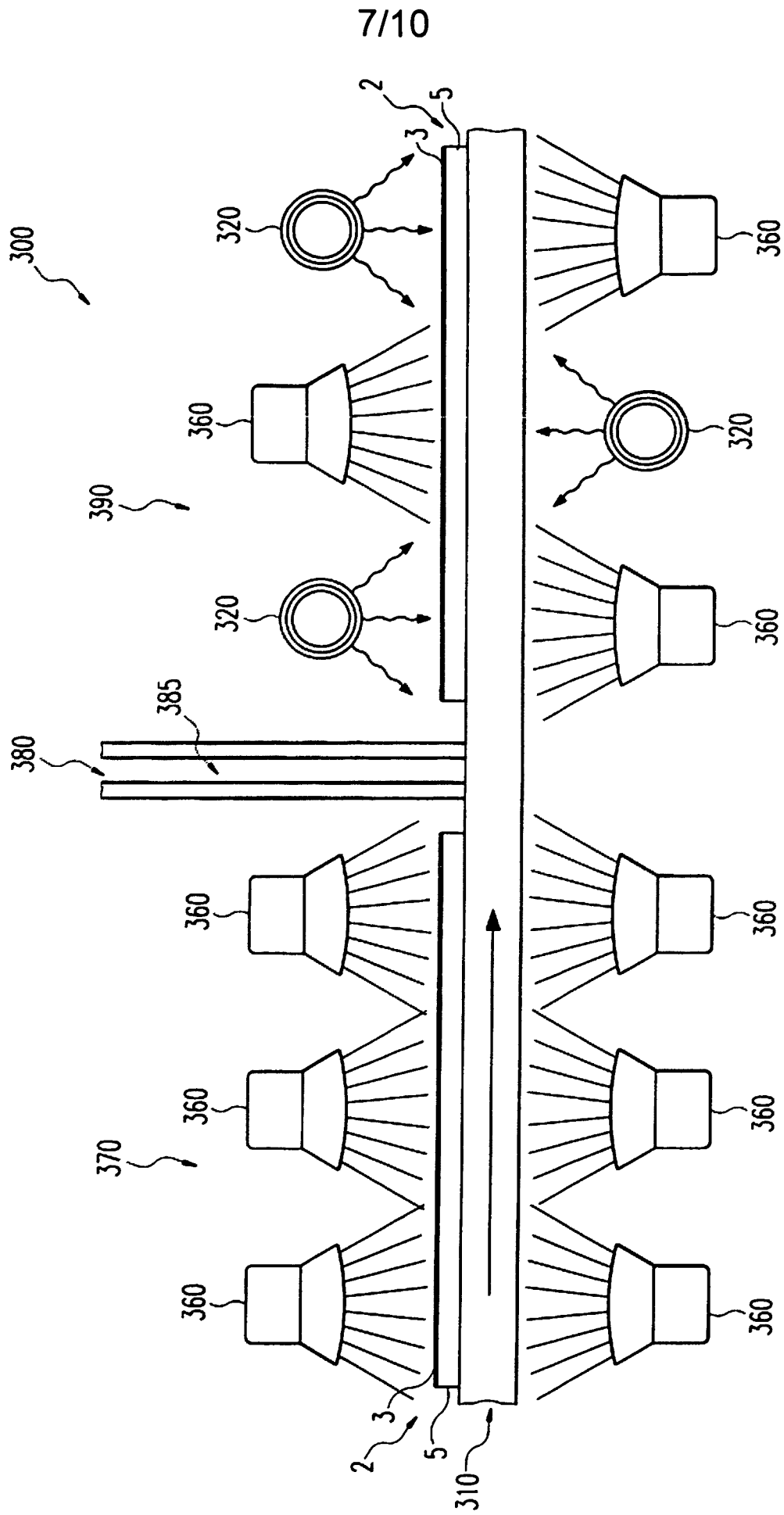


Fig. 9

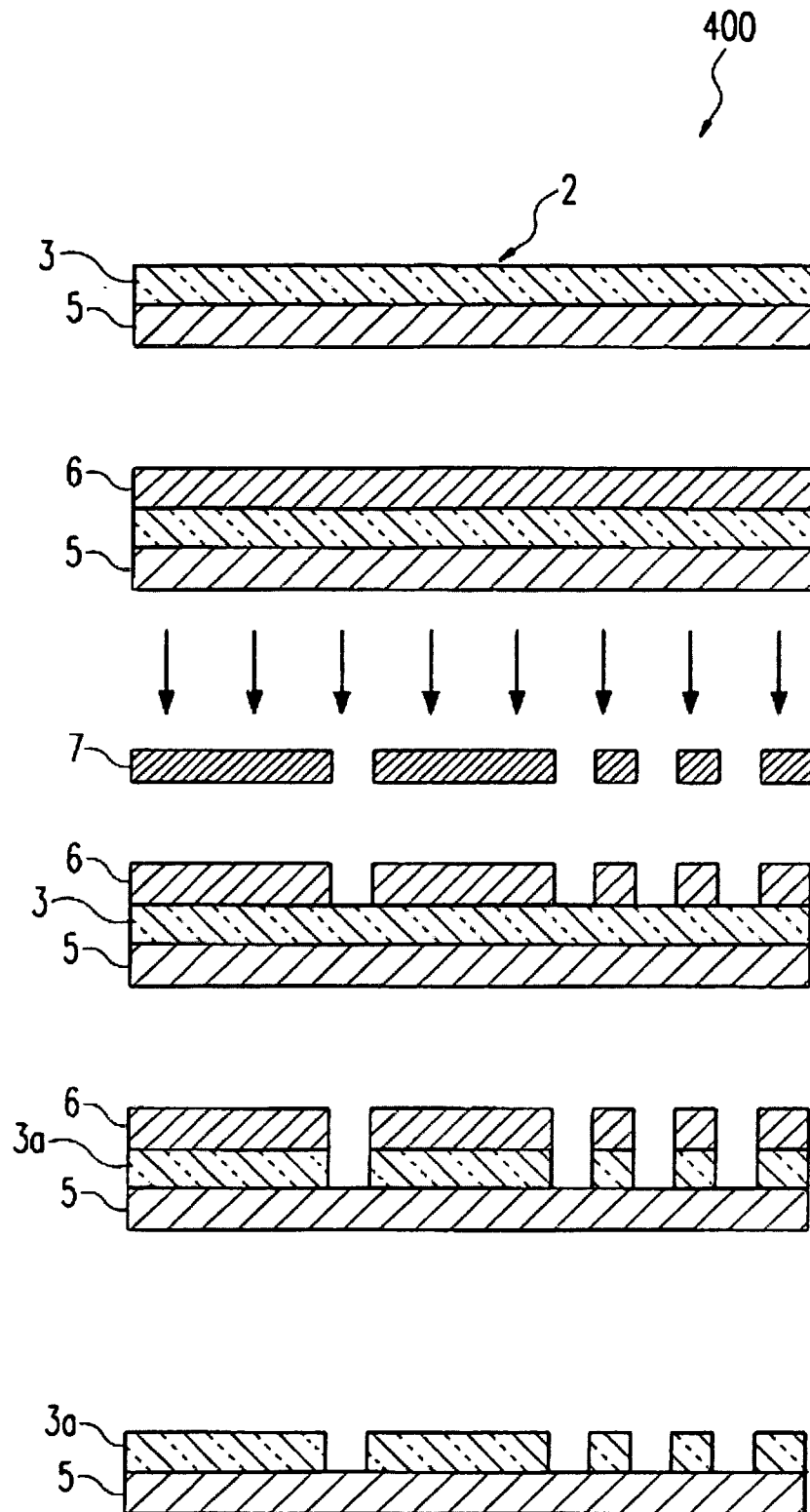


Fig. 10

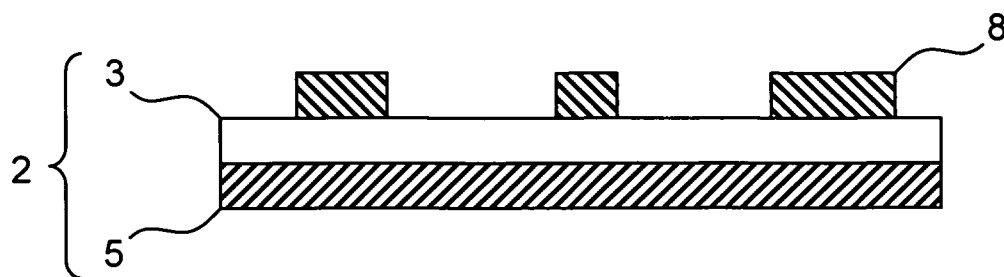


Fig. 11a

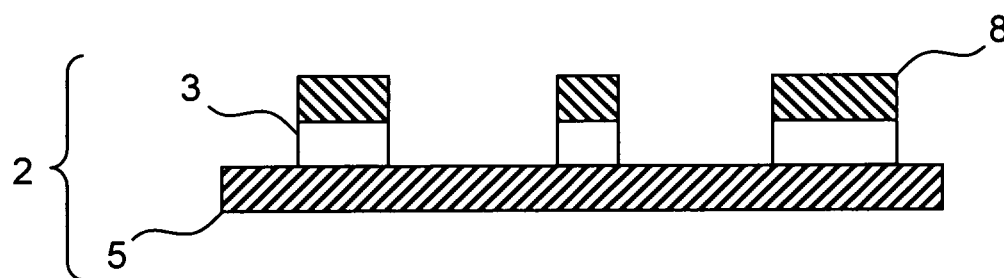


Fig. 11b

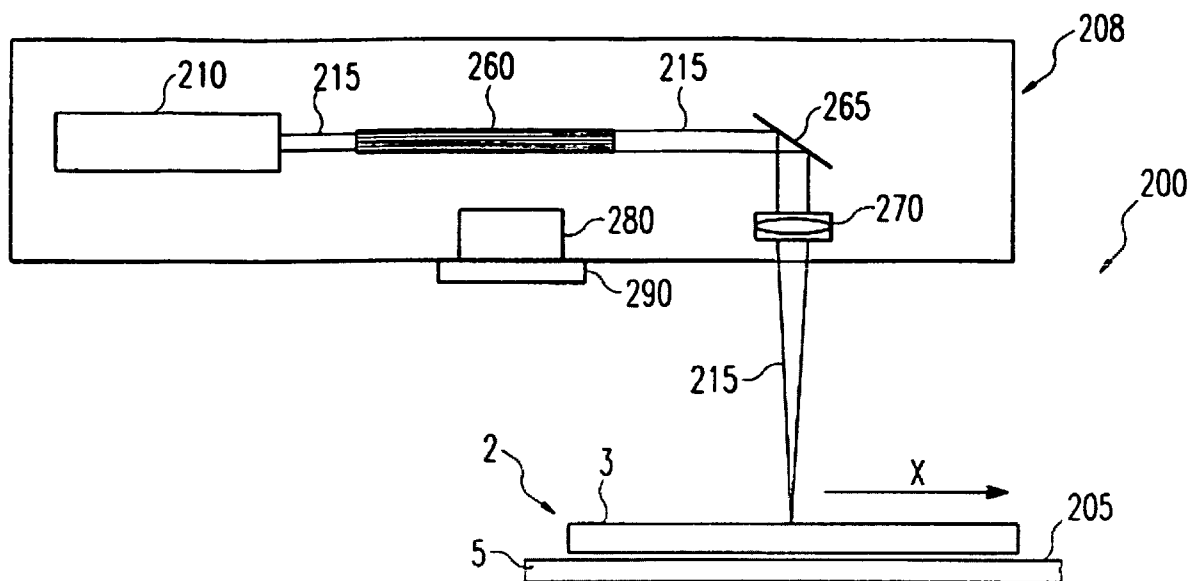


Fig. 12a

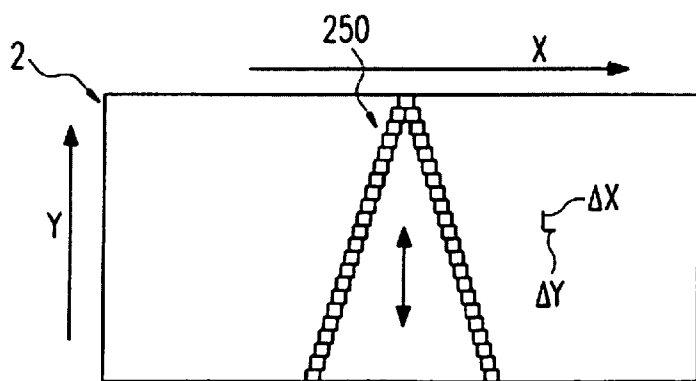


Fig. 12b

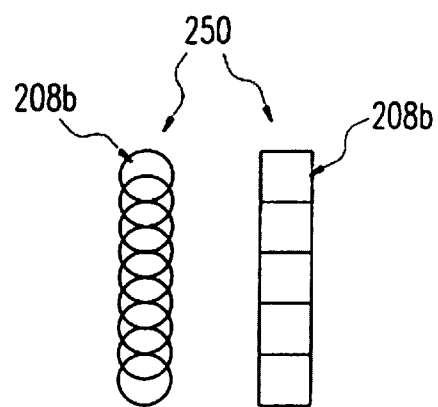


Fig. 12c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/000371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01L31/0236 H01L31/18
 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)
 C03C H01L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/019376 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; VIASNOFF EMILIE [FR]; DURANDEAU ANNE [FR]; NGHIEM B) 12 February 2009 (2009-02-12)	1,3-5,23
Y	example 3 paragraph [0007]	20-22
X	US 2007/082418 A1 (WUU DONG-SING [TW] ET AL) 12 April 2007 (2007-04-12) paragraphs [0026], [0028], [0029]	1,9,10, 23
X	US 2009/194157 A1 (DEN BOER WILLEM [US] ET AL) 6 August 2009 (2009-08-06) paragraphs [0011], [0046], [0047]; figures 1,4 paragraph [0007] paragraph [0040] paragraph [0043]	1,2, 11-17,23
	----- -/-	



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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2011

Date of mailing of the international search report

04/04/2011

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

Kudelka, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000371

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 732 621 A (MURATA KENJI [JP] ET AL) 22 March 1988 (1988-03-22) paragraph [0001]; figures 4,8 column 3, line 21 -----	1,17-19, 23
Y	EP 1 577 949 A1 (TNO [NL]) 21 September 2005 (2005-09-21) paragraph [0015] -----	20,21
Y	US 2010/003781 A1 (VAN DUREN JEROEN K J [US] ET AL) 7 January 2010 (2010-01-07) paragraph [0037] -----	22
A	US 4 554 727 A (DECKMAN HARRY W [US] ET AL) 26 November 1985 (1985-11-26) column 12, line 46 - column 13, line 69 -----	1,23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/000371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009019376 A2	12-02-2009	CN 101801874 A EA 201070170 A1 EP 2176180 A2 FR 2918981 A1 JP 2010534178 T KR 20100050456 A US 2010209673 A1	11-08-2010 30-08-2010 21-04-2010 23-01-2009 04-11-2010 13-05-2010 19-08-2010
US 2007082418 A1	12-04-2007	NONE	
US 2009194157 A1	06-08-2009	WO 2010039341 A2	08-04-2010
US 4732621 A	22-03-1988	NONE	
EP 1577949 A1	21-09-2005	EP 1730776 A2 JP 2007529864 T WO 2005088717 A2 US 2007194708 A1	13-12-2006 25-10-2007 22-09-2005 23-08-2007
US 2010003781 A1	07-01-2010	NONE	
US 4554727 A	26-11-1985	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L31/0236 H01L31/18
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C03C H01L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/019376 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; VIASNOFF EMILIE [FR]; DURANDEAU ANNE [FR]; NGHIEM B) 12. Februar 2009 (2009-02-12)	1,3-5,23
Y	Beispiel 3 Absatz [0007]	20-22
X	US 2007/082418 A1 (WUU DONG-SING [TW] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12) Absätze [0026], [0028], [0029]	1,9,10, 23
X	US 2009/194157 A1 (DEN BOER WILLEM [US] ET AL) 6. August 2009 (2009-08-06) Absätze [0011], [0046], [0047]; Abbildungen 1,4 Absatz [0007] Absatz [0040] Absatz [0043]	1,2, 11-17,23
	----- -/-	

☒ 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" älteres Dokument, 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 anderen 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

28. März 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2011

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

Kudelka, Stephan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 732 621 A (MURATA KENJI [JP] ET AL) 22. März 1988 (1988-03-22) Absatz [0001]; Abbildungen 4,8 Spalte 3, Zeile 21 -----	1,17-19, 23
Y	EP 1 577 949 A1 (TNO [NL]) 21. September 2005 (2005-09-21) Absatz [0015] -----	20,21
Y	US 2010/003781 A1 (VAN DUREN JEROEN K J [US] ET AL) 7. Januar 2010 (2010-01-07) Absatz [0037] -----	22
A	US 4 554 727 A (DECKMAN HARRY W [US] ET AL) 26. November 1985 (1985-11-26) Spalte 12, Zeile 46 - Spalte 13, Zeile 69 -----	1,23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009019376	A2	12-02-2009	CN	101801874 A	11-08-2010
			EA	201070170 A1	30-08-2010
			EP	2176180 A2	21-04-2010
			FR	2918981 A1	23-01-2009
			JP	2010534178 T	04-11-2010
			KR	20100050456 A	13-05-2010
			US	2010209673 A1	19-08-2010

US 2007082418	A1	12-04-2007	KEINE		

US 2009194157	A1	06-08-2009	WO	2010039341 A2	08-04-2010

US 4732621	A	22-03-1988	KEINE		

EP 1577949	A1	21-09-2005	EP	1730776 A2	13-12-2006
			JP	2007529864 T	25-10-2007
			WO	2005088717 A2	22-09-2005
			US	2007194708 A1	23-08-2007

US 2010003781	A1	07-01-2010	KEINE		

US 4554727	A	26-11-1985	KEINE		
