



21 Aktenzeichen: P 40 00 664.6
22 Anmeldetag: 11. 1. 90
43 Offenlegungstag: 18. 7. 91

71 Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

72 Erfinder:
Heller, Susanne, 8085 Hausen, DE; Hoheisel, Martin,
Dr.rer.nat.; Mrotzek, Christine, 8000 München, DE;
Müller, Werner, 8025 Unterhaching, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 31 09 653 A1
US 47 83 373
US 47 26 983
US 45 84 427
US 45 07 519
EP 02 04 554 A2

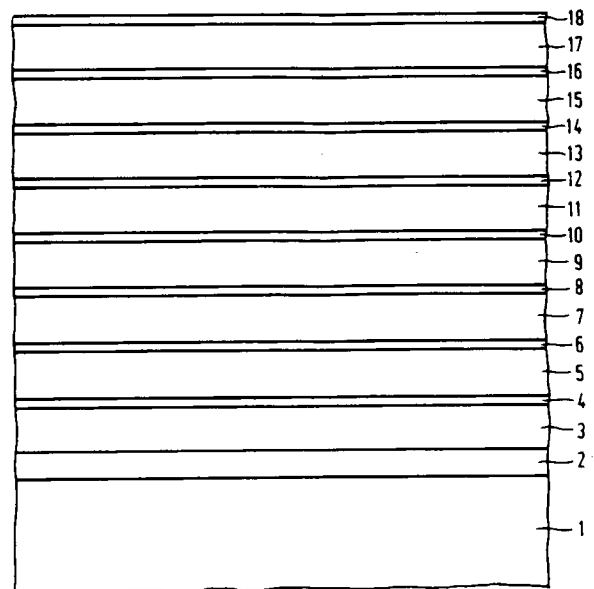
LIBRA, M.;
BARDOS, L.: Effect of post-deposition vacuum
annealing on properties of ITO layers. In: Vacuum,
Vol.38, Nr.6, 457/1988, S.455-457;
- US-Z: SCHROPP, R.E.I.;

MADAN, A.: Properties of conductive zinc oxide
films for transparent electrode applications
prepared by rf magnetron sputtering. In:
J.Appl.Phys., Bd.66, 1.Sept. 1989, S.2027-2031;
- US-Z: GOODSCHILD, R.G.;
et.al.: Electrical properties of highly conducting and
transparent thin films of magnetron sputtered SnO₂.
In: J.Appl. Phys., Bd.27, 15 March 1985, S.2308-2310;
- US Z: WEBB, J.B.;
et.al.: Transparent and highly conductive films of
ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering.
In: Appl.Phys.Lett, Bd.39, 15 Oct.1981, S.640-642;
HAMBERG;
GRANQVIS, C.G.: Evaporated Sn-doped In₂O₃
Films: Basic optical properties and applications to
energy-efficient windows. In: J.Appl.Phys., Bd.60, 1
Dec. 1986, S.R123-R159;
- JP-Z: MINAMI, Tadatsugu;
et.al.: Highly Conducting and Transparent SnO₂ Thin
Films Prepared by RF Magnetron Sputtering on

Weitere Bibliographieangaben siehe Rückseite

64 Transparente Elektrode aus leitfähigem Oxid für Photodioden und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Eine transparente Elektrode aus leitfähigem Oxid, insbesondere aus Indium-Zinn-Oxid weist eine Schichtenfolge (2 bis 18) von sich abwechselnden sauerstoffreichen (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) und sauerstoffarmen Einzelschichten (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) auf. Die Herstellung erfolgt durch Sputtern in Argonatmosphäre mit unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck. Durch die Verwendung der Vielfachschichten (Multilayers) wird bei gleich guter Transparenz und Leitfähigkeit die Ätzbarkeit verbessert. Die transparente Elektrode findet Anwendung bei Photodioden auf der Basis von amorphem wasserstoffhaltigem Silizium (a-Si:H) in der Großflächen-Mikroelektronik.



Low-Temperature Substrates In: JAPANESE
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 27, No.3,
March 1988, S. L287-L289;
- JP-Z: INOUE, Mayumi;
et.al.: Pattering Characteristics of ITO Thin Films.
In: JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,
Bd.28, No.2. Feb. 1989, S.274-78;
- JP 59-34677 A. In: PATENTS ABSTRACTS OF
JAPAN. E-249, June 8, 1984, Vol.8/No.123;

Die Erfindung betrifft eine transparente Elektrode aus leitfähigem Oxid für Photodioden auf der Basis von amorphem, wasserstoffhaltigem Silizium (a-Si:H) für Anwendungen in der Großflächen-Mikroelektronik sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die in der Großflächen-Mikroelektronik (Large-Area-Microelectronics) verwendeten transparenten, leitfähigen Elektroden werden üblicherweise auf der Oberseite des Bauelementes aufgebracht. Daher können sie nicht bei Temperaturen prozessiert werden, die über der Herstelltemperatur des Halbleitermaterials liegen. Bei Photodioden aus amorphem Silizium (a-Si:H) mit einer transparenten Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) wird das a-Si:H bei Temperaturen zwischen 220°C und 280°C abgeschieden. Bei dieser Temperatur ist es schwierig, ITO mit guten Eigenschaften (Transparenz, Leitfähigkeit) herzustellen. Weiterhin ist es erforderlich, die ITO-Schicht zu strukturieren. ITO ist jedoch mit den Medien, die prozeßtechnisch kompatibel sind, meist sehr schlecht ätzbar.

Bisher wurde ITO entweder mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone aufgedampft oder aber reaktiv gesputtert. Dazu wird auf einen Bericht von I. Hamberg, C. G. Granqvist aus dem J. Appl. Phys. 60 (1986) R 123 bis R 159 verwiesen. Die entstandenen Schichten müssen nach der Herstellung bei Temperaturen oberhalb 200°C getempert werden, um ihre Transparenz und Leitfähigkeit zu verbessern, wie aus der europäischen Patentanmeldung 02 17 095 bekannt ist. Ätzbar sind diese Schichten allerdings nur vor der Temperung, wobei die Ätzzeit stark von den Herstellparametern abhängt und nicht reproduzierbaren Schwankungen unterworfen ist.

Aus der europäischen Patentanmeldung 02 93 645 ist zu entnehmen, daß zur Verbesserung der Leitfähigkeit und der Transparenz der Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung der Schicht zeitweilig reduziert werden kann. Dadurch können elektrische Flächenwiderstände von 200 Ohm Square (entspricht einem spezifischen Widerstand von 20×10^{-4} Ohm cm bei einer Schichtdicke von 100 nm) und Transparenzen für sichtbares Licht von 90 Prozent erreicht werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, transparente Elektroden aus leitfähigen Oxiden für Photodioden auf a-Si:H-Basis anzugeben, die folgende Forderungen erfüllen:

1. sie sollen bezüglich ihrer Herstellung mit der Prozeßtechnik leicht kompatibel sein,
2. das Elektrodenmaterial soll auf a-Si:H gut strukturierbar sein,
3. die Transparenz und die Leitfähigkeit sollen nach der Temperung optimale Werte aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Elektrode aus leitfähigem Oxid aus einer Schichtenfolge von sich abwechselnden sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Einzelschichten besteht. Dabei liegt es im Rahmen der Erfindung, daß das leitfähige Oxid aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht.

Es ist aber auch möglich, daß das leitfähige Oxid aus Zinn-Oxid oder Zink-Oxid besteht. In jedem Fall wird die Schichtdicke der sauerstoffreichen Schichten mindestens doppelt so dick eingestellt wie die der sauerstoffarmen Schichten. Die Schichtenfolge sollte mindestens drei Schichtsequenzen enthalten.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung, insbesondere

Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus den Unteransprüchen zu entnehmen.

Eine für eine transparente Elektrode gemäß der Erfindung vorgesehene Vielschicht (Multilayer) kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

In einer mit Gleichstrom betriebenen Magnetronsputteranlage wird ein metallisches Target verwendet, das aus 90 Prozent Indium und 10 Prozent Zinn besteht. Die Sputterleistung beträgt 800 W. Als Sputtergas wird Argon bei einem Partialdruck von 3×10^{-3} mbar verwendet. Dazu wird Sauerstoff mit einem Partialdruck von $1,6 \times 10^{-3}$ mbar eingeleitet. Wie in Fig. 1 dargestellt, wird nun auf einem Glassubstrat 1 eine Schichtfolge abgeschieden, bei der zuerst 15 Sekunden lang nur in Argon gesputtert wird. Es entsteht eine Schicht 2 aus sauerstoffarmem Indium-Zinn-Oxid. Dann wird für 40 Sekunden in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch gesputtert. Es entsteht eine Schicht 3 aus sauerstoffreichem Indium-Zinn-Oxid. Danach wird für 5 Sekunden wieder in reinem Argon gesputtert; es entsteht eine Schicht 4 aus sauerstoffarmem Indium-Zinn-Oxid. Die letzten beiden Schritte (3, 4) werden so oft wiederholt (zum Beispiel 8 mal wie in Fig. 1 dargestellt), bis die gewünschte Gesamtschichtdicke erreicht ist (Schichten 4 bis 18).

Nach der Strukturierung durch Ätzen in 5%iger Salzsäure wurden die Proben für 60 Minuten in Sauerstoff unter Atmosphärendruck bei 200°C getempert. Danach wurde die optische Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich sowie der elektrische Flächenwiderstand zwischen zwei auf die Oberfläche der Probe aufgesetzten Spitzenkontakten gemessen. Dabei wurden an mehreren Proben aus verschiedenen Abscheidungen folgende Ergebnisse erreicht:

Schichtdicke nach 360 Sekunden Gesamtsputterzeit $100 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$

Ätzrate in 5%iger Salzsäure $3,25 \text{ nm/s} \pm 0,05 \text{ nm/s}$

Flächenwiderstand $595 \text{ Ohm} \pm 49 \text{ Ohm}$

Optische Transmission nach Temperung 85,8 Prozent $\pm 1,1$ Prozent

Auch eine Variation der Herstellparameter, wobei bis zu 40 Einzelschichten aufgebracht wurden, zeigt gute Ergebnisse. Die Sputterzeit der ersten Einzelschicht lag dabei zwischen 5 Sekunden und 60 Sekunden. Die Sputterzeit der sauerstoffreichen Einzelschicht mit einem Sauerstoff-Partialdruck zwischen 10^{-3} mbar und 10^{-2} mbar lag zwischen 10 Sekunden und 60 Sekunden, die der sauerstoffarmen Einzelschicht mit einem Sauerstoff-Partialdruck unter 10^{-3} mbar lag zwischen 5 Sekunden und 30 Sekunden. Die kürzesten erzielten Ätzzeiten lagen bei 3 Sekunden. Die niedrigsten Flächenwiderstände betragen 17 Ohm.

Ähnlich gute Ergebnisse können auch bei reaktiv aufgedampften ITO oder bei anderen transparenten, leitfähigen Oxiden wie zum Beispiel Zinnoxid oder Zinkoxid erzielt werden.

Patentansprüche

1. Transparente Elektrode aus leitfähigem Oxid für Photodioden auf der Basis von amorphem, wasserstoffhaltigem Silizium (a-Si:H) für Anwendungen in der Großflächen-Mikroelektronik, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrode aus leitfähigem Oxid aus einer Schichtenfolge (2 bis 18) von sich abwechselnden sauerstoffreichen (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) und sauerstoffarmen (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) Einzelschichten besteht.
2. Transparente Elektrode nach Anspruch 1, da-

durch gekennzeichnet, daß das leitfähige Oxid aus Schichten von Indium-Zinn-Oxid besteht.

3. Transparente Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Oxid aus Schichten von Zinnoxid oder Zinkoxid besteht. 5

4. Transparente Elektrode nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der sauerstoffreichen Schichten (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) mindestens doppelt so dick ist wie die der sauerstoffarmen Schichten (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18). 10

5. Transparente Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtenfolge (2 bis 18) mindestens drei Schichtsequenzen enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von transparenten leitfähigen Elektroden aus Indium-Zinn-Oxid nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtenfolge (2 bis 18) durch Kathodenzerstäuben in einer Magnetron-Sputteranlage mit einem metallischen Target aus einer Indium-Zinn-Legierung und Argon als Sputtergas in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre hergestellt wird. 15 20

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Target bestehend aus 90 Prozent Indium und 10 Prozent Zinn verwendet wird. 25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die sauerstoffreichen Schichten (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) in einer Argon-Sauerstoffatmosphäre bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar und die sauerstoffarmen Schichten (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 10^{-3} mbar hergestellt werden. 30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sputterzeit bei der Abscheidung der sauerstoffreichen Schicht (3) auf mindestens das Doppelte der Sputterzeit bei der Abscheidung der sauerstoffarmen Schicht (4) eingestellt wird. 35

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Sputterleistung auf 800 W konstant gehalten wird. 40

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Sputtern hergestellte Schichtenfolge (2 bis 18) nach einer Ätzbehandlung in 5%iger Salzsäure in Sauerstoff unter Atmosphärendruck bei 200°C getempert wird. 45

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperzeit 60 Minuten beträgt. 50

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

– Leerseite –

