

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156998 B

PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4695/78

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 03 C 17/245

(22) Indleveringsdag: 20 okt 1978

(41) Alm. tilgængelig: 21 apr 1980

(44) Fremlagt: 30 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: ROY GERALD \*GORDON; 22 Highland Street; Cambridge; Massachusetts, US

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af transparente film af stannoxid på et underlag

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3107177, 3677814, 3759743

DK 156998 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af elektrisk ledende film, der er stærkt transparente over for synligt lys og særdeles refleksive over for infrarødt lys. Sådanne film er anvendelige som  
5 transparente elektroder til solceller, fotoledende celler, flydende krystal-elektro-optiske displays, fotoelektrokemiske celler og mange andre typer optisk-elektroniske apparater. Som transparente elektriske modstande anvendes sådanne film til afisning af vinduer i fly,  
10 biler, etc.. Som varme-reflekterende, transparente film på glas forøger disse film effektiviteten af solfangere og af vinduer i bygninger, ovne, smelteovne og natriumdamplamper, og af fiberglasisolation.

Forskellige metaloxider, såsom stannioxid  $\text{SnO}_2$ ,  
15 indiumoxid  $\text{In}_2\text{O}_3$  og cadmiumstannat  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  har været de mest anvendte materialer til fremstilling af transparente, elektrisk ledende film eller overtræk.

De tidligste metoder til påføring af disse overtræk har været baseret på påsprøjtning af en opløsning  
20 af metalsalt (sædvanligvis chloridet) på en varm overflade, såsom glas. På denne måde fremstilledes først tilfredsstillende transparente, elektriske modstands-lag til afisning af vinduer i flyvemaskiner. Ved sprøjteprocessen fremkaldtes imidlertid temmelig korroderende biprodukter, varmt chlor og hydrogenchloridgasser, der havde  
25 tendens til at angribe den varme glasoverflade, hvilket fremkaldte et tåget udseende. Af US-patentskrift nr. 2.617.745 fremgår det, at denne uønskede virkning kan mindskes ved, at man først påfører en film af rent siliciumdioxid på glasset. Men et beskyttende lag af siliciumdioxid er ikke særlig effektivt på glas med et højt  
30 alkaliindhold og en høj termisk ekspansionskoefficient, såsom almindeligt natronkalkglas. Endvidere angriber disse korroderende biprodukter apparatets metaldele,  
35 og de metalliske urenheder, såsom jern, kan så afsættes

0

i filmen med ødelæggende virkninger både på filmens elektriske ledningsevne og dens gennemsigtighed.

Et andet problem har været mangelen på ensartethed og reproducerbarhed af filmens egenskaber. Af US patentskrift nr. 2.651.585 fremgår det, at der opnås bedre ensartethed og reproducerbarhed, når fugtigheden i apparatet reguleres. Anvendelsen af damp i stedet for en væskespray, som beskrevet i f.eks. DE-patentskrift nr. 1.521.239 resulterer også i mere ensartede og reproducerbare film.

Selv med disse forbedringer har man i de senere år foretaget forsøg med anvendelse af vakuumafsætningsmetoder, såsom fordampning og katodeforstøvning, for at opnå renere og mere reproducerbare film. På trods af de betydeligt større omkostninger ved disse vakuumprocesser er reduktionen af korroderende biprodukter og uønskede urenheder fremkaldt ved spraymetoderne betydningsfuld, især ved påføringsformer, der omfatter halvledere af høj renhed.

Den bevidste tilsætning af visse urenheder er vigtig ved disse fremgangsmåder for at opnå høj elektrisk ledningsevne og høj infrarød reflektionsevne. Således inkorporeres tinurenhed i indiumoxid, medens der sættes antimon til tinoxid (stannioxid) til disse formål. I hvert tilfælde er disse ønskede urenheders ("dopingmidlers") funktion at levere "ekstra" elektroner, der bidrager til den elektriske ledningsevne. Disse urenheders opløselighed er høj, og de kan let tilsættes under anvendelse af alle de ovenfor nævnte afsætningsmetoder. Fluor har en fordel i forhold til antimon som dopingmiddel til tinoxid, idet de fluor-dopede stannioxidfilms gennemsigtighed er større end de antimon-dopedes, især i den røde ende af det synlige spektrum. Denne fordel ved fluor er vigtig ved eventuelle anvendelser til solceller og solfangere. På trods af denne fordel ved fluor anvendes

35

0 der ved de fleste - og måske alle - kommercielt tilgængelige tinoxidfilm antimon som dopingmiddel. Dette skyldes muligvis, at fluor-doping kun har været demonstreret med den mindre tilfredsstillende sprøjtemetode, jf. US patentskrift nr. 3.107.177, hvori der beskrives anvendelse af opløsninger indeholdende organotinforbindelse, HCl og en fluorforbindelse, f.eks. HF, og US-patentskrift nr. 3.677.814 og 3.759.743, hvori der beskrives anvendelse af opløsninger indeholdende organotinforbindelser, som indeholder fluor bundet hhv. direkte og indirekte til tin, hvorimod de forbedrede afsætningsmetoder (kemisk dampafsætning, vakuumfordampning og katodeforstøvning) tilsyneladende ikke har vist sig at fremkalde fluor-doping. Endvidere konkluderer en nylig rapport fra en ekspertkomité i American Institute of Physics Conference Proceedings No. 25, p. 288 (1975), at fluors ligevægtsopløselighed i tinoxid ifølge sagens natur er lavere end antimons. Alligevel skal det bemærkes, at den laveste specifikke modstand, tinoxidfilm har vist, er beskrevet af Gillery i US-patentskrift nr. 3.677.814. Ved anvendelse af en sprøjtemetode fremstillede han fluor-dopede tinoxidfilm med modstande så lave som 15 ohm pr. kvadratenhed ved anvendelse som udgangsmateriale af en forbindelse, der har en direkte tin-fluor-binding. Den laveste modstand i et kommercielt tilgængeligt tinoxidovertrukket glas ligger for øjeblikket i området omkring 40 ohm pr. kvadratenhed. Hvis man ønsker at opnå film med så lidt som 10 ohm pr. kvadratenhed, har man hidtil været tvunget til at anvende meget kostbare materialer, såsom indiumoxid.

30 Det er et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til aflejring af et lag eller en film af fluor-dopet stannioxid med en høj synlig gennemsigtighed, høj elektrisk ledningsevne og høj infrarød refleksionsevne, hvorved den elektriske lednings-

35

evne let kan varieres under afsætningen af en sådan enkelt film og at gøre denne i stand til at nå meget lave specifikke modstande og overflademodstande, og der anvendes en ikke-korroderende afsætningsatmosfære, fra  
5 hvilken sådanne film med høj renhed let kan afsættes og uden kontaminering af substratet med urenheder eller korrosionsangreb på substratet eller apparatet, idet der gås ud fra gasformige, snarere end flydende, midler til fremstilling af de heri beskrevne overtrukne produkter.

10 Ifølge opfindelsen tilvejebringes en fremgangsmåde, ved hvilken man let kan fremstille sådanne film med meget ensartede og reproducerbare egenskaber over store arealer uden de begrænsninger, der er forbundet med sprøjtemetoderne, og let kan aflejre sådanne film inden  
15 i rør eller pærer eller over overfladen af kompliceret formede genstande, der vanskeligt kan overtrækkes ved sprøjtning.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan der tilvejebringes forbedrede artikler, såsom solceller,  
20 andre halvledere til anvendelse i elektriske kredsløb, varmereflekterende vinduer, natrium-lamper og lignende.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse gennemføres afsætningen af sådanne film ved standardfremstillingsmetoder inden for halvlederindustrien  
25 og glasindustrien.

Et særligt karakteristisk træk ved opfindelsen er, at reaktanterne vælges på en sådan måde, at den ønskede tin-fluor-binding ikke dannes, førend aflejringen er forestående. Derfor skal tinfluoridmaterialet helst  
30 holdes i dampfase og ved temperaturer, der er tilstrækkeligt lave til, at oxidationen af forbindelsen først sker efter omlejringen til dannelse af en tin-fluorbinding. Film af det således fremkomne fluor-dopede tinoxid, der er fremstillet på denne måde har ekstraordinær lav elektrisk specifik modstand og ekstraordinær  
35 høj refleksionsevne over for infrarøde bølgelængder.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde ved hvilken formålet opnås og til fremstilling af transparente film af stannioxid med en sådan koncentration af fluor-dopingmiddel, at 1-3% oxygen er erstattet med fluor, på et opvarmet substrat under anvendelse af en gasformig blanding, der i begyndelsen indeholder

(1) en første fluorholdig organotin-forbindelse, der er fri for direkte tin-fluor-bindinger,

(2) en oxiderbar organotinforbindelse, og

(3) en oxiderende gas,

hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at

(a) den første fluorholdige organotin-komponent i den gasformige blanding omdannes til en anden gasformig organotin-fluorid-forbindelse med en direkte tin-fluor-binding ved kortvarig tilførsel af varme fra det opvarmede substrat, umiddelbart før forbindelsen kommer i kontakt med substratet,

(b) den anden organotin-fluorid-forbindelse oxideres straks i umiddelbar nærhed af substratet til dannelse af et fluor-dopingmiddel i den gasformige blanding, og

(c) en fluor-dopet stannioxidfilm dannes på det opvarmede substrat ved samtidig afsætning af den oxiderbare organotinforbindelse og fluor-dopingmidlet derpå.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det muligt at danne ovennævnte komponent (1) in situ ved processen ved opvarmning af en gasblanding indeholdende komponent (2) og en gas valgt blandt  $\text{CFI}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  og homologe alkyl- $\alpha$ -fluorerede forbindelser af  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  og  $\text{CF}_3\text{SF}_5$ ,  $\text{SF}_5\text{Br}$  og  $\text{SF}_5\text{Cl}$  eller blandinger deraf.

Produktfilmen er en ensartet, hård, vedhæftende, transparent film, hvis elektriske ledningsevne og infrarøde refleksionsevne afhænger af koncentrationen af det fluorholdige dopingmiddel.

På tegningen viser fig. 1 et skematisk diagram af et apparat, der er egnet til gennemførelse af en frem-

0

6

gangsmåde, ved hvilken et fluor-dopingmiddel er en organotin-fluoralkyldamp, der er fordampet fra sin flydende form.

5

Fig. 2 viser et skematisk tværsnit af en solcelle og illustrerer en anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af halvledere.

Fig. 3 viser en rude l20 overtrukket med et film l18 ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

10

Fig. 4 og 5 er kurver, der viser ledningsevnen og refleksionsevnen for forskellige koncentrationer af fluordopingmidlet.

15

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har to hovedtrin: (1) dannelse af en reaktionsdygtig dampblanding, der ved opvarmning tilvejebringer en forbindelse med en tin-fluor-binding, og (2) overføring af denne dampblanding til et opvarmet overflade, hvorpå der aflejres fluor-dopet tinoxid.

20

Tinnet tilføres i form af en flygtig, oxiderbar, organisk tinforbindelse, såsom tetramethyltin, tetraethyltin, dibutyltindiacetat, dimethyltindihydrid eller dimethyltindichlorid. Den foretrukne forbindelse er tetramethyltin, da den er tilstrækkelig flygtig ved stuetemperatur, ikke-korroderende, stabil og let renselig. Denne flygtige tinforbindelse anbringes i en boble-

25

kolbe benævnt 10 i figur 1, og en indifferent bæregas, såsom nitrogen, bobles gennem tinforbindelsen. Til de meget flygtige forbindelser, såsom tetramethyltin og dimethyltindihydrid, kan boblekolben have stuetemperatur, medens boblekolben og rørsystemet skal op-

30

35

0

varmes behørigt til de andre mindre flygtige forbindelser, hvilket er indlysende for fagmænd. Det er en af fordelene ved den foreliggende opfindelse, at man kan undgå apparaturer med høj temperatur, og at der

5

kan anvendes simple koldvægs-tilførsler.

10

Dampblandingen skal indeholde en oxiderende gas, såsom oxygen eller nitrogenoxid. Oxygen er den foretrukne gas, da det er let tilgængeligt og fungerer lige så godt som de mere kostbare alternative oxidationsmidler.

15

Gastrykkene opretholdes af regulatorer 25, og oxygenets strømningshastighed fra en tank 20 og bæregassens strømningshastighed fra en tank 21 reguleres med doseringsventiler 30 og måles med strømningsmålere 40. Gasstrømmene passerer derpå gennem énvejs-

20

-kontrolventiler 50 ind i et blanderør 60 og et tragtformet kammer 70. En tinoxidfilm aflejres på den varmeste overflade 80, der opvarmes af et varmelegeme 90, typisk til temperaturer på 400-600°C.

Denne ovenfor beskrevne generelle fremgangsmåde-type er almindeligt kendt som kemisk dampafsætning. Forskellige modifikationer, såsom vertikale og roterende substratoverflader eller substratoverflader, der ligger under reaktionskammeret og roterer, er kendte

25

for en fagmand og kan være særligt velegnede til anvendelse afhængigt af substratets geometri eller andre betingelser, der påvirker en given anvendelse.

30

Rotation af substratet anbefales, således at man let kan bevæge prøven gennem eventuelle konvektionsstrømme, der kan opstå i apparatet, og derved bedst sikre, at de afsatte lag er ensartede. Det har imidlertid ifølge opfindelsen vist sig, at man ved at anbringe det opvarmede substrat med oversiden nedad kan opnå særdeles ensartede overtræk meget lettere uden rotation,

35



0

fordi gassen, når den opvarmes ovenfra, ikke fremkalder besværlige konvektionsstrømme. En anden fordel ved at have substratet over de reaktionsdygtige dampe er, at eventuelle biprodukter af støv, snavs eller pulver, der fremkommer ved homogen kimdannelse i gassen, ikke falder ned på den fremvoksende film.

5

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan regulerede mængder fluorurenheder indføres i den fremvoksende tinoxidfilm. I den simpleste udførelsesform for fremgangsmåden er fluor-dopingmidlet en damp indeholdende 1 tin-fluor-binding i hvert molekyle. De andre tre tin-valenser er optaget af organiske grupper og/eller andre halogener end fluor. Et typisk eksempel på sådanne forbindelser er tributyltinfluorid. Det har vist sig, at det således bundne fluor, der er tilgængeligt for en varm overflade i dampform, ikke spaltes fra tinnet under oxidation på en varm overflade.

10

15

20

Desværre er alle kendte forbindelser med en sådan direkte tin-fluor-binding ikke særligt flygtige nær stuetemperatur.

25

30

35

Det er en særlig fordel ved den foreliggende opfindelse, at fluor-dopingmidlet dannes ud fra flygtige forbindelser, der ikke har den nødvendige tin-fluor-binding, men som omlejres ved opvarmning, hvorved der fås en direkte tin-fluor-binding. Denne omlejring sker fordelagtigt ved temperaturer, der er tilstrækkeligt høje (f.eks.  $>100^{\circ}\text{C}$ ) til at det således fremstillede tinfluorid forbliver i dampfasen, men også tilstrækkeligt lave (f.eks.  $<400^{\circ}\text{C}$ ) til at oxidationen af forbindelsen først sker efter omlejringen. Et eksempel på en sådan forbindelse er trimethyl-trifluormethyltin,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ . Ved opvarmning til en temperatur på ca.  $150^{\circ}\text{C}$  i en opvarmet zone, der støder op til aflejringsoverfladen 80, omlejres denne forbindelse under dannelse af en direkte tin-fluor-binding til  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ -damp,

0

0 som derpå reagerer som fluor-donor eller -dopingmiddel.  
Andre forbindelser, der undergår lignende omlejninger  
ved temperaturer, der naturligvis varierer noget fra  
forbindelse til forbindelse, har den almene formel  
5  $R_3SnRF$ , hvori R betyder en carbonhydridgruppe, og RF  
betyder en fluoreret carbonhydridgruppe med mindst  
ét fluoratom bundet til det carbonatom, der er bundet  
til tinnet. Den største fordel ved disse fluor-do-  
pingmidler består i, at de er flygtige væsker, således  
10 at de let kan levere tilstrækkeligt damptryk, når de  
fordamper ved stuetemperatur. Dette forenkler appa-  
ratus udformning, som vist i fig. 1, idet behovet for  
at opretholde en varm zone mellem en boblekolbe 15 og  
reaktionskammeret 70, for at holde fluor-dopingmidlet  
i dampfase, elimineres. Apparatet kan således være af  
15 den type, der sædvanligvis kaldes en "koldvægsreaktor  
til kemisk dampafsætning", og som anvendes i vid ud-  
strækning, f.eks. inden for halvlederindustrien, til  
afsætning af silicium, siliciumdioxid eller silicium-  
nitrid. Et andet vigtigt træk ved "koldvægs-reaktoren"  
20 til halvleder-anvendelsesformål er, at den minimerer  
uønskede urenheder både i substratet og den afsatte film.  
På lignende måde kan man inden for glasfremstilling  
sætte gasblandingen til hærde- og køleovnen på det sta-  
25 dium, hvor glasset har den rette temperatur, f.eks.  
ca.  $470^{\circ}C$  for blødt glas. På denne måde kan man opnå  
særdeles ensartede film med normalt glasfremstillings-  
udstyr.

Den foretrukne forbindelse, når der anvendes  
30 apparatet vist i fig. 1, er  $(CH_3)_3SnCF_3$ , da den er  
mere flygtig end forbindelserne med flere carbon-  
atomer. Det er en stabil, farveløs, ikke-korroderende  
væske, der ikke sønderdeles i luft ved stuetemperatur  
og kun reagerer særdeles langsomt med vand.

35

0

Film fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen viser sig at have infrarøde refleksionsevner på 90% og derover, der måles på kendt måde ved den konventionelle  $10\ \mu\text{m}$  bølgelængde af lys, der er karakteristisk for termisk infrarød stråling ved stuetemperatur. Denne 90%'s refleksionsevne skal sammenlignes med den 80%'s refleksionsevne, der hidtil er opnået ved anvendelse af tinoxidovertræk. Sædvanligvis er disse infrarøde, reflektive lag fra ca. 0,2 til  $1\ \mu\text{m}$  tykke. Tykkelser på  $0,3-0,5\ \mu\text{m}$  er typiske.

For mere kvantitativt at karakterisere indholdet af fluor-dopingmiddel i filmene måles den infrarøde refleksionsevne i bølgelængdeområdet fra  $2,5\ \mu\text{m}$  til  $40\ \mu\text{m}$ . Ved at tilpasse disse data til teoretiske kurver, som beskrevet nærmere af R. Groth, E. Kauer og P.C. van den Linden, "Optical Effects of Free Carriers in  $\text{SnO}_2$  Layers", Zeitschrift für Naturforschung, bind 179, side 789-793 (1962), fås der værdier for den frie elektronkoncentration i filmene. De opnåede værdier ligger i området fra  $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  til  $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$  og forøges jævnt med øgede koncentrationer af fluor-dopingmidlet. Teoretisk skal der frigøres én fri elektron for hvert fluoratom, der erstatter et oxygenatom i gitteret. Denne hypotese bekræftes ved elektronspektroskopiske målinger ifølge Auger af den totale fluorkoncentration i nogle af filmene, hvilket giver fluorkoncentrationer i overensstemmelse med koncentrationerne af frie elektroner inden for den eksperimentelle usikkerhed. Denne overensstemmelse er tegn på, at det meste af det inkorporerede fluor er elektrisk aktivt.

35

Den infrarøde refleksionsevne ved  $10\ \mu\text{m}$  og ligeledes filmenes elektriske ledningsevne er maksimale ved en dopingmiddelmængde på 1,5-2% fluor i stedet

0

for oxygen. Maksimumsområderne er meget brede, og næsten maksimale ledningsevner og refleksionsevner udvises af film med 1-2,5% fluor. Der er også en svag, bred absorption over hele det synlige bølgelængdeområde, der øges direkte med fluorkoncentrationen. Til fremstilling af film med høj elektrisk ledningsevne og høj synlig gennemsigtighed er derfor en fluorkoncentration i filmen på ca. 1% (dvs. fluor/oxygenforhold på 0,01 i filmen) mest ønskelig. Dette optimum varierer imidlertid noget afhængigt af den spektrale fordeling, der har interesse ved en given anvendelse. Ved at variere koncentrationen af fluor-dopingmidlet kan man ved rutinemæssige forsøg let bestemme den optimale procentdel til en hvilken som helst given anvendelse.

15

Mængder af fluor-dopingmiddel på op til 3% kan let opnås i filmene under anvendelse af den her omhandlede fremgangsmåde. Resultaterne fra den kendte teknik overskrider ikke 1%, og dette har været anset for at være opløselighedsgrænsen for fluor. Selv om sådanne store mængder dopingmiddel ikke er nødvendige til tilvejebringelse af optimal infrarød refleksionsevne eller elektrisk ledningsevne, kan de grå film, der fremstilles ved dopingmiddel mængder på op til 3% være nyttige på bygningsglas til begrænsning af solopvarmning i bygninger med air-condition. Til sådanne anvendelser reduceres dopingmiddel mængden på filmens overflade fordelagtigt til ca. 2% for at få maksimal infrarød reflektionsevne.

30

Ved anvendelse af de målte elektronkoncentrationer og elektriske ledningsevner kan man beregne elektronmobiliteten. For forskellige film er der på denne måde beregnet værdier på fra 50 til 70  $\text{cm}^2/\text{volt-sek.}$ . Tidligere opnåede mobilitetsværdier for tinoxidfilm har ligget mellem 5 og 35  $\text{cm}^2/\text{volt-sek.}$ . De forelig-

35

0

gende film menes at være de første, der har sådanne mobilitetsværdier, der overskrider  $40 \text{ cm}^2/\text{volt-sek.}$ . Disse værdier illustrerer på en anden måde den her omhandlede fremgangsmådes samt de derved fremstil-

5

lede films overlegenhed.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er også særdeles nyttig til anvendelse ved fremstilling af hidtil ukendte anordninger, som f.eks. sådanne med elektrisk ledende lag, inden for halvleder-fremstilling (f.eks. integrerede kredsløb og lignende) og også inden for fremstillingen af varme-reflekterende transparente genstande, såsom vinduer.

10

15

Den mest fordelagtige udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er den, hvor organotin-fluorid-forbindelsen med en tin-fluor-binding sønderdeles på substratet umiddelbart efter dannelsen. Denne sønderdeling sker fortrinsvis i en snæver reaktionszone, der overvejende opvarmes til sønderdelingstemperaturen af varme fra selve substratet.

20

Nedenstående eksempler illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen samt de derved fremstillede produkter nærmere.

25

Hvis intet andet er angivet, udføres nedenstående eksempler i overensstemmelse med følgende generelle fremgangsmåde:

#### Eksempel 1

30

Fremgangsmåden eksemplificeres ved et forsøg, hvor man anvender apparatet ifølge fig. 1 til fremstilling af en gasstrøm, der indeholder 1% tetramethyltin  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ , 0,02% trimethyl-trifluormethyltin  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ , 10% nitrogenbæregas og resten oxygengas. Den fremkomne strøm ledes hen over en pyrex-glas-

35

plade, der er 15 cm i diameter og holdes ved 500°C i en aflejringsperiode på ca. 5 minutter. Gasstrømmens hastighed er ca. 400 cm<sup>3</sup> pr. minut. Denne hastighed er af en sådan størrelse, at gasudskiftningshastigheden i  
5 tragten 70 er ca. 1 gang hvert andet minut. Der afsættes en transparent film med en tykkelse på ca. 1 μm. Den har en elektrisk modstand på 2 ohm pr. kvadratenhed svarende til en specifik modstand på 0,0002 ohm-cm. I denne film bestemmes et fluor/oxygenforhold på ca. 0,017  
10 og en mobilitet på ca. 50 cm<sup>2</sup>/volt-sek..

#### Eksempel 2

Ved gentagelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 1 under anvendelse af et natriumfrit siliciumsubstrat  
15 falder modstandsværdien til ca. 1 ohm pr. kvadratenhed, dvs. ca. halvdelen af den modstandsværdi, der opnås med et natriumholdigt substrat.

Konventionelle silicium-fotoceller ("solceller") har hidtil haft typiske overflademodstande på 50-100  
20 ohm pr. kvadratenhed. For at få en acceptabelt lav total cellemodstand anbringes et metalgitter med en maskevidde på 1 eller 2 mm på siliciumoverfladen. Ved afsætning af et fluor-dopet tinoxidlag med en flademodstand på ca. 0,5 ohm pr. kvadratenhed (ca. 2 μm tyk) på celleover-  
25 fladen kan maskevidden i metalgitteret øges til ca. 10 mm med en tilsvarende reduktion af gitterets pris. Alternativt kan man anvende en lille gitterstørrelse og cellen er i stand til at fungere effektivt, selv når sollyset er koncentreret med en faktor på ca. 100, for-  
30 udsat at cellen holdes tilstrækkeligt afkølet.

Et skematisk tværsnit 100 af sådan en celle er vist i fig. 2, hvor et 2 μm tykt lag 102 af n-SnO<sub>2</sub> (man anvender det her omhandlede fluor-dopede materiale),

0

et 0,4  $\mu$ m tykt lag 104 af n-silicium (kendt phosphor-dopet silicium) og et 0,1 mm tykt lag p-silicium-lag 106 (kendt bor-dopet silicium) forenes med et aluminiumlag 108, der tjener som elektrode. Et metalgitter 110 har en maskevidde på 10 mm. Dog opnås der

5

udmærkede egenskaber.

De afsatte film kan anvendes til fremstilling af andre halvleder-artikler, f.eks. ledere eller modstande. Tinoxidovertræk har været anvendt således

10

før i integrerede kredsløb. Den forbedrede ledningsevne tillader i fremtiden et bredere anvendelsesområde for dette materiale. Ikke blot er flademodstanden udvidet til meget lavere værdier (f.eks. ca. 5 ohm pr. kvadratenhed eller mindre) end hidtil muligt, men afsætningen af laget kan også udføres med det samme apparat,

15

som man f.eks. anvender til dyrkning af epitaxial silicium. Dette eliminerer de bekostelige og besværlige tømning-, rensnings- og fyldningstrin mellem påføringerne.

20

Modstandsværdierne, der opnås for det fluor-dopede tinoxid på siliciumsubstrater, er ca.  $10^{-4}$  ohm-cm, der kan sammenlignes med værdierne for pådampet tantalmetal, der somme tider anvendes til forbindelser i integrerede kredsløb. Da tinoxids og siliciums termiske udvidelseskoefficienter passer så godt sammen, kan man afsætte

25

tykke lag uden væsentlige spændinger.

Fig. 4 viser fluor-dopede stannioxidfilms elektriske ledningsevne som en funktion af det målte fluor/oxygen-forhold i filmene, ved afsætningstemperaturer på 480°C og 500°C.

30

Fig. 5 viser de fluor-dopede stannioxidfilms infrarøde refleksionsevne som en funktion af det målte fluor/oxygen-forhold i filmene, ved afsætningstemperaturer på 480°C og 500°C.

35

0

I fig. 4 og 5 er der ligeledes angivet (1) de kendte kostbare indium-oxid-materialers ledningsevne (beskrevet i Philips Technical Review, bind 29, side 17 (1968) af van Boort og Groth) og (2) de bedst underbyggede kendte værdier for ledningsevne og reflektionssevne af dopede stannioxidovertræk.

10

15

20

25

30

35



0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af transparente film af stannioxid med en sådan koncentration af fluor-dopingmiddel, at 1-3% oxygen er erstattet med fluor, på et opvarmet substrat under anvendelse af en gasformig blanding, der i begyndelsen indeholder

(1) en første fluorholdig organotinforbindelse, der er fri for direkte tin-fluor-bindinger,

(2) en oxiderbar organotinforbindelse, og

(3) en oxiderende gas,

k e n d e t e g n e t ved, at

(a) den første fluorholdige organotin-komponent i den gasformige blanding omdannes til en anden gasformig organotin-fluorid-forbindelse med en direkte tin-fluor-binding ved kortvarig tilførsel af varme fra det opvarmede substrat, umiddelbart før forbindelsen kommer i kontakt med substratet,

(b) den anden organotin-fluorid-forbindelse oxideres straks i umiddelbar nærhed af substratet til dannelse af et fluor-dopingmiddel i den gasformige blanding, og

(c) en fluor-dopet stannioxidfilm dannes på det opvarmede substrat ved samtidig afsætning af den oxiderbare organotinforbindelse og fluor-dopingmidlet derpå.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem fluor-dopingmiddel og oxiderbar organotinforbindelse vælges således, at koncentrationen af frie elektroner i filmene ligger i området fra  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  til  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , idet koncentrationen af frie elektroner stiger med stigende mængde af fluor-dopingmidlet.

35

0

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -  
d e t e g n e t ved, at der som den første fluorhol-  
dige organotin-komponent anvender en flygtig komponent,  
der er fri for direkte tin-fluor-bindinger, men som  
5 omløjres ved opvarmning til dannelselse af en direkte  
tin-fluor-binding ved temperaturer, der er tilstræk-  
keligt høje til, at den nu dannede forbindelse med en  
direkte tin-fluor-binding forbliver i dampfase, indtil  
den reagerer med den oxiderbare organotinformbindelse  
10 til afsætning af en fluor-dopet tinoxidfilm.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at der som første fluorholdige or-  
ganotinkomponent anvendes en komponent, som indeholder  
en fluoralkylgruppe eller substitueret fluoralkylgruppe  
15 bundet til et tinatom.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -  
n e t ved, at der anvendes en første fluorholdig  
organotinkomponent bestående af trimethyltrifluorme-  
thyltin.

20

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -  
n e t ved, at der som første fluorholdige organotin-  
komponent anvendes trimethylpentafluorethyltin.

25

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6, k e n d e -  
t e g n e t ved, at der som den oxiderbare organotin-  
forbindelse anvendes en forbindelse indeholdende mindst  
én carbon-tin-binding.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g -  
n e t ved, at der som den oxiderbare organotinformbin-  
delse anvendes tetramethyltin.

30

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g -  
n e t ved, at der som den oxiderbare organotinformbin-  
delse anvendes dimethyltindichlorid.

35

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, k e n d e -  
t e g n e t ved, at tetramethyltin-damp i en koncen-  
tration på op til 1% anvendes som den oxiderbare tin-

0

forbindelse, at oxygengas, ved et partialtryk på op til 1 atmosfære, anvendes som oxiderende gas, og at stannioxydet afsættes på en overflade, der er opvarmet til ca. 500°C.

5

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1-10, kendes tegnet ved, at der som substrat, der skal overtrækkes, anvendes et fast materiale, hvis flade vender nedad, og at den gasformige blanding rettes opad mod overfladen.

10

15

20

25

30

35

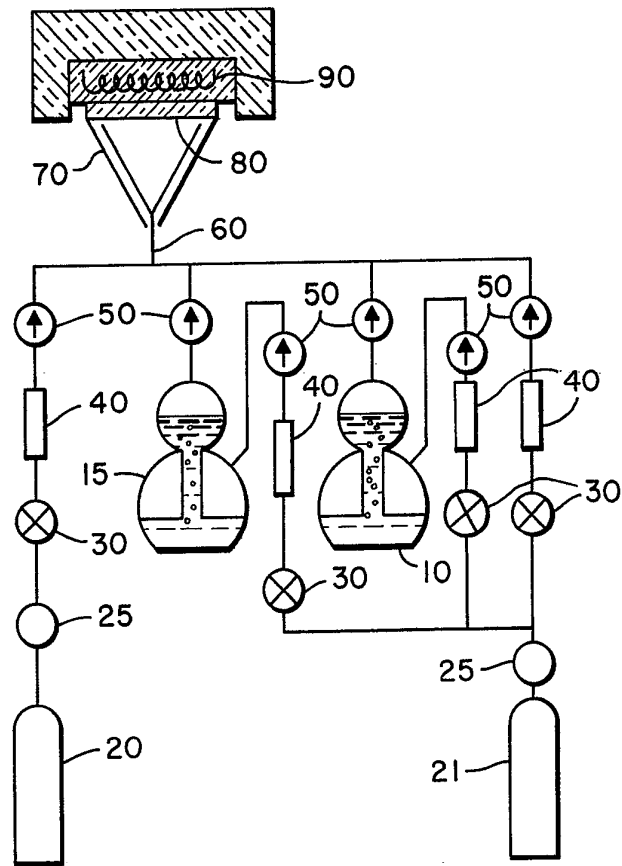


FIG. 1

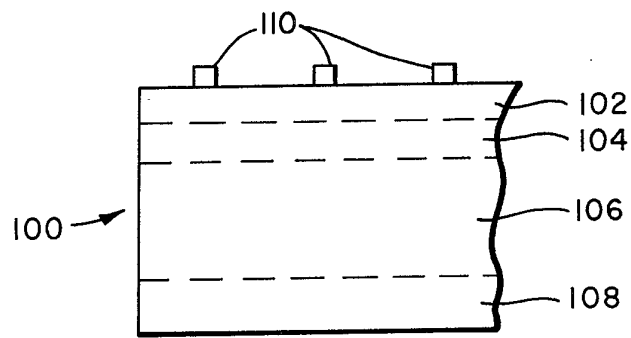


FIG. 2

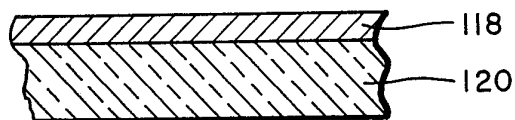


FIG. 3

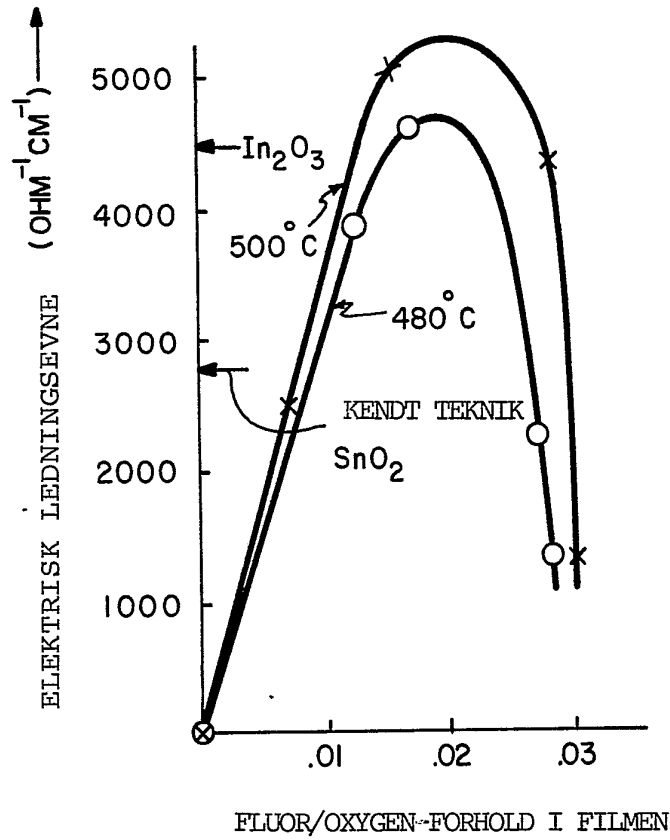


FIG. 4

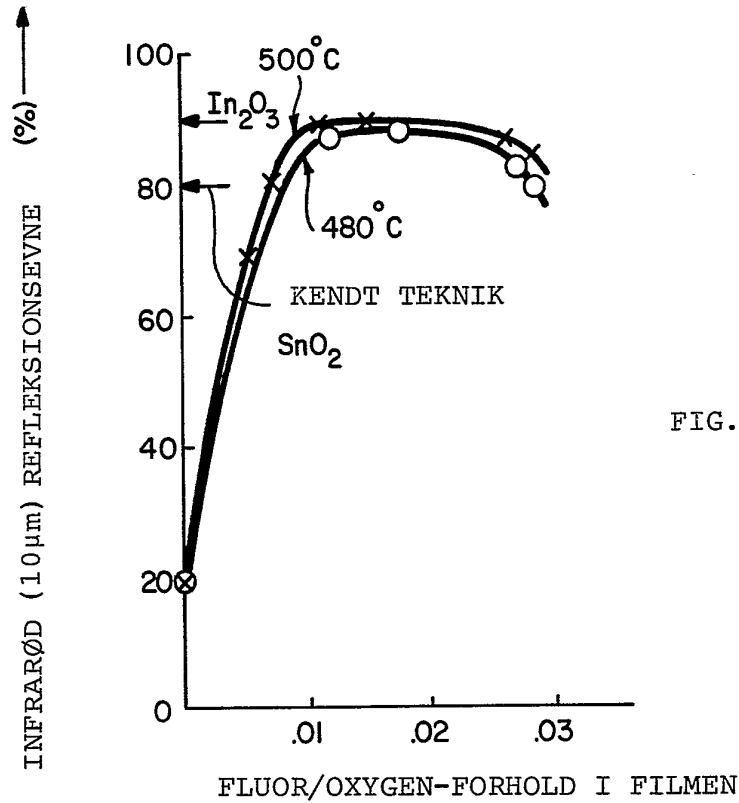


FIG. 5