



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 25 174 T2 2007.10.25**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 295 344 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 25 174.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/00430**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 900 331.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/054203**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.01.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **26.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **13.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.10.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 31/0224 (2006.01)**  
**H01L 21/768 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**PCT/US00/01432 21.01.2000 WO**

(73) Patentinhaber:  
**Midwest Research Institute, Kansas City, Mo., US**

(74) Vertreter:  
**MÜLLER FOTTNER STEINECKE Rechtsanwälte  
Patentanwälte, 80335 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**SCHULZ, L., Douglas, Billerica, MA 01821, US;  
CURTIS, J., Calvin, Lakewood, CO 80232, US;  
GINLEY, S., David, Evergreen, CO 80439, US**

(54) Bezeichnung: **DIREKTES DRUCKEN VON DÜNNSCHICHT-LEITERN MIT METALLCHELAT-TINTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Diese Erfindung betrifft elektrische Leiter und insbesondere ein Verfahren zum Ausbilden von metallischen Dünnschichtleitern auf einem Substrat durch direktes Drucken von Metallchelattinten darauf und Zersetzen der Tinten.

## Stand der Technik

**[0002]** Metallische Dünnschichten weisen eine große Vielzahl an Anwendungen auf, die von Verbindungen bei der Herstellung von Halbleitervorrichtungen, einschließlich auf Teilchen basierenden Kontakten zu photovoltaischen Halbleitern, bis zu der optischen Anpassung von Glasmonolithen und zu gasdurchlässigen Membranen bei Trenntechnologien reichen. Als ein Ergebnis davon wurde bei herkömmlichen Verfahren auf ein Optimieren der Prozessauslegung und auf die Synthese von neuen anorganischen, metallorganischen und organometallischen Verbindungen geachtet, insbesondere zur Verwendung als Dünnschicht-Vorläufermaterialien. Optimierung schließt in wünschenswerter Weise das zur Verfügung stellen von hochreinen Filmen mit akzeptabler Leitfähigkeit ein, während sie herkömmliche Verfahrensschritte eliminiert, um Kosten zu verringern. Es ist auch wünschenswert, die Photolithographieschritte und Maskenerzeugungsschritte, die beim Siebdruck verwendet werden, und die Anwendung von Vakuum zu eliminieren, die beide nicht konform sind. Insbesondere sind Tinten wünschenswert, die einer Abscheidung bei einer niedrigen Temperatur zugänglich sind, wie zum Beispiel Tintenstrahldrucken, Siebdruck und andere Herangehensweisen mit direktem Schreiben, um die Verwendung von teuren Vakuumanwendungssystemen zu eliminieren. Abscheidung bei einer niedrigen Temperatur ist auch bei der Ausbildung von Halbleitern, auf Teilchen beruhenden Kontakten zu photovoltaischen Halbleitern und beim Sprühdrukken auf konforme Substrate, wie beispielsweise flexible Leiterplatten, wünschenswert, da ein Sintern bei hoher Temperatur aufgrund thermischer Beschränkungen, die mit den darunter liegenden Schichten verbunden sind, nicht durchgeführt werden kann. Zum Beispiel ist die thermische Behandlung eines Ni-Kontakts auf einer leitenden ZnO-Schicht als der obersten Schicht bei einer CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle ("CIS" = CuInSe<sub>2</sub>) auf ~200 °C für 2 Minuten wegen der thermischen Instabilität der darunter liegenden Solarzellenvorrichtung beschränkt. Es wurde auch herausgefunden, dass wenn eine 1,2-Propandiol-Aufschlammung von Ni-Pulver auf einen leitenden ZnO-Film abgeschieden und an Luft bei 200 °C für 2 Minuten wärmebehandelt wird, der resultierende Ni-Kontakt eine bröckelige Struktur erhält und nicht elektrisch leitfähig ist. Darüber hinaus hat die Forderung nach verbesserter Leistungsfähigkeit bei integrierten Schaltungen zur Integration einer zunehmenden Anzahl an Halbleitervorrichtungen auf Chips mit einer abnehmenden Größe geführt. Dies wurde erreicht durch Verringern der charakteristischen Größe der Vorrichtung, während die Anzahl an miteinander in Verbindung stehenden Schichten vergrößert wurde. Als ein Ergebnis davon wurde die Topographie mit jeder aufeinanderfolgenden Vorrichtungsgeneration sehr viel schwerer. Darüber hinaus wird erwartet, dass die Vorrichtungsgeschwindigkeit durch die Leistungsfähigkeit der Kontakte begrenzt wird, wenn metallische Strichbreiten schrumpfen.

**[0003]** Die internationale Anmeldung WO99/19900 beschreibt ein Verfahren zum Ausbilden einer elektronischen Vorrichtung unter Verwenden der Technik von Tintenstrahldrucken, um Tröpfchen von Abscheidungsmaterial abzuscheiden, wobei das Verfahren Abscheiden einer Mehrzahl an Tröpfchen auf einer Oberfläche umfasst, um eine strukturierte elektronische Vorrichtung auszubilden, die mehrere diskrete Abschnitte umfasst. In einem Beispiel werden Farbstoffe und/oder Phosphore abgeschieden unter Verwendung von Abscheidungsmaterialien einschließlich Eisenchelaten, Silicophosphaten und Ormoceren.

**[0004]** Kupfer ist ein häufig verwendetes elektronisches Material mit einem geringen spezifischen Volumenwiderstand von ~2 μΩ·cm. US-Patent 4,599,277 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines mehrschichtigen Keramiksubstrats mit individuellen Schichten aus Keramiksubstrat mit einer Metallstruktur, wie beispielsweise aus Kupfer, die daran befestigt ist, und Unterziehen des Resultierenden einem Sintern, was zu einem Verdichten des in der Metallstruktur enthaltenen Metalls und zu einem Härten des Keramiksubstrats führt. In einem Beispiel enthält das Keramiksubstrat ein feuerbeständiges Oxid wie zum Beispiel Aluminiumoxid.

**[0005]** Viele Herangehensweisen mit direktem Schreiben für die Ausbildung von Kupferleitern sind durch unsaubere Phasenausbildung begrenzt. Zum Beispiel erzeugen Kupfer(II)carboxylate, die Analoge zu Ag(neodecanoat) sind, Kupferoxid, wenn sie zur Zersetzung in Luft erwärmt werden. Die meisten Cu(II)-Vorläuferchemien erfordern jedoch relativ hohe Temperaturen (z. B. Cu(hfa)<sub>2</sub> ergibt Cu bei 340-400 °C) oder nachfolgende Bearbeitung in der Anwesenheit eines reduzierenden Mittels (z. B. Wasserstoffgas), um metallische Schichten zu erzeugen. Die Chemie von Cu(I)-Komplexen als Vorstufen von Cu-Filmen bei chemischer Dampfabschei-

ung ist ebenfalls für eine Verwendung bei den ultrahoch integrierten Schaltungen der nächsten Generation untersucht worden. Es wurde gezeigt, dass Kupfer(I)-Komplexe auf Basis von  $\text{Cu}(\text{hfa})\cdot\text{L}$  (wobei hfa Hexafluoracetylacetonat und L = CO, Phosphin, Alken oder Alkyn ist) herkömmlicherweise Kupferfilme durch chemische Dampfabcheidung ("CVD") bei niedriger Temperatur (100-150 °C) mit Widerständen erzeugen, die jenen von massivem Kupfer nahekommen.

**[0006]** Das CVD-Verfahren mit Verwendung von Aerosolvorstufen für das Aufbringen von dünnen Metalllegierungsfilmern ist für eine Vielzahl an Substraten für niedrige Temperatur beschrieben worden. In Xu, C. et al., Chem. Mater. 1995, 7, 1539-1546 ist die CVD von Ag-Pd, Cu-Pd und Ag-Cu-Legierungen unter Verwendung von Aerosolvorstufenzufuhr über einen Bereich an Vorerwärmungstemperaturen (70-80 °C) und Substrattemperaturen (250-300 °C) offenbart. Dort werden die Vorstufen  $(\text{hfac})\text{Ag}(\text{SEt}_2)$ ,  $(\text{hfac})\text{Cu}^1(1,5\text{-COD})$ ,  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  und  $\text{Pd}(\text{hfac})_2(\text{SEt}_2)$ , gelöst in Toluol mit 10 %  $\text{H}_2$  in Ar als Trägergas in dem CVD-Verfahren verwendet, eine Kombination, von der die Autoren behaupten, dass sie Vorteile gegenüber traditionellen Verfahren zur Verfügung stellt. Diese Vorteile schließen höhere Abscheidungsgeschwindigkeiten, die Fähigkeit, thermisch empfindliche Verbindungen zu transportieren, und die reproduzierbare Abscheidung von binären Materialien ein. Siehe auch Jain, A. et al., J. Vac. Sci. Technol. B 11(6), Nov/Dez. 1993, 2107-2113 ((CVD von Kupfer sowohl auf  $\text{SiO}_2$  als auch W aus  $(\text{hfac})\text{CuL}$ , wobei  $\text{hfac} = 1,1,1,5,5,5$ -Hexafluoracetylacetonat und L = 1,5, COD oder Vinyltrimethylsilan (VTMS) sind); und Norman, J.A.T. et al., Journal De Physique IV, Colloque, C2, Erg. Au Journal de Physique II, Bd. 1, September 1991, 271-277 ((CVD des flüchtigen flüssigen Komplexes  $\text{Cu}^{+1}(\text{hexafluoracetylacetonat})\text{trimethylvinylsilan}$ ,  $[\text{Cu}^{+1}(\text{hfac})\text{TMVS}]$ )).

**[0007]** In einem auf Aerosol gestützten CVD-Verfahren wird die Vorstufe zuerst in einem Lösemittel gelöst. Die Lösung wird durch einen Aerosol-Generator geleitet, bei dem feinst zerkleinerte Aerosoltröpfchen in einem Trägergas erzeugt werden und in eine Vorheizzone transportiert werden, wo sowohl das Lösemittel als auch die Vorstufe verdampft. Der Vorstufendampf erreicht die erwärmte Substratoberfläche, bei der thermisch induzierte Reaktionen und Filmabscheidung stattfinden. Dieses Verfahren kann bei einer Vielzahl an Maskenbasierten Substraten angewandt werden. Jedoch haben deutliche Nachteile des CVD-Verfahrens bisher eine Notwendigkeit eingeschlossen, das Substrat zur Abscheidung zu maskieren, was zu grobkörnigen Mikrostrukturen (z. B. 0,1  $\mu\text{m}$  bis 0,6  $\mu\text{m}$ ) des Films führt, und die Tatsache, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit durch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Vorstufe in der Hinsicht begrenzt ist, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit in Beziehung steht zu dem Partialdruck der Vorstufe, die durch den Dampfdruck fixiert ist. Diese Begrenzungen und weitere, wie zum Beispiel die ineffiziente Verwendung von teuren Vorstufenmaterialien, die dem CVD-Verfahren inhärent sind, machen es unfähig, Strichbreiten in dem Bereich von 130  $\mu\text{m}$  oder weniger bei hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten ohne Anhebung der Abscheidungstemperatur auszubilden.

**[0008]** Siebdruck mit Verwendung von Metallpulvern und metallorganischen Abscheidungsverbindungen (MOD = metallorganische Abscheidung) ist ebenfalls für Metallisierung verwendet worden. Zum Beispiel beschreibt US-Patent Nr. 5,882,722 die Verwendung von siebdruckfähigen Metallpulvern und MOD-Produkten, um dicke Filme bei niedriger Temperatur zu drucken. Die dicken Filme werden aus einer Mischung aus Metallpulvern und metallorganischen Abscheidungsverbindungen (MOD = metallorganische Abscheidung) in einem organischen flüssigen Vehikel in einem zweistufigen Siebdruck- und Erwärmungsverfahren ausgebildet. Die Mischungen enthalten eine Metallflocke mit einem Verhältnis des Maximalmaßes zu dem Minimalmaß von zwischen 5 und 50. Das Vehikel kann ein kolloidales Metallpulver mit einem Durchmesser von etwa 10 bis etwa 40 Nanometern einschließen. Die Konzentration des kolloidalen Metalls in der Suspension kann von etwa 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% betragen. Die MOD-Verbindung beginnt bei einer Temperatur von ungefähr etwa 200 °C zu verdampfen, und dann ist die Konsolidierung der Metallbestandteile und das Binden an das Substrat bei Temperaturen unterhalb von 450 °C in einer Zeitdauer von weniger als sechs Minuten fertig gestellt.

**[0009]** Direktes Drucken unter Verwendung eines Sprüh- oder Tintenstrahlverfahrens erfordert jedoch die Formulierung von Tinten, die sich wesentlich von jenen Formulierungen unterscheiden, die gegenwärtig bei Siebdruckanwendungen verwendet werden. Anders als bei Siebdrucktinten muss die Viskosität dieser Tinten jene von Wasser sein oder jener nahekommen, um Drucken mit piezoelektrischen oder thermischen Tintenstrahlensystemen zu ermöglichen und um eine Agglomeration der Tinte auf dem Substrat zu verhindern. Es gibt auch kein Erfordernis, dass die gedruckte Linie frei steht oder dass die Tinte Bindemittel einschließt und dergleichen. Die Flüchtigkeit dieser Tinten sollte auch niedrig genug sein, um nachfolgenden Verlust an Lösemittel bei niedriger Temperatur zu verhindern, aber sie sollte groß genug sein, dass es leicht verschwindet, wenn sie bei Substrattemperatur angewandt wird.

**[0010]** Die Verwendung von metallorganischen Vorstufenmaterialien, entweder mit oder ohne metallische Teilchen, zur Verwendung in einem Verfahren zum direkten Schreiben von leitenden Metallschichten oder Git-

tern unter Verwendung einer Abscheidungstechnik ohne Vakuum, wie beispielsweise Sprüh- oder Tintenstrahlanwendung, würde das Verfahren zum Aufbringen von Metallfilmen aufgrund einer Verringerung beim Kapitalaufwand und bei den Materialkosten stark vereinfachen. Tintenstrahldrucken ist zum Beispiel auch insoweit aufgrund seiner Fähigkeit von Vorteil, sehr nahe Gitterlinien mit einer entsprechend effizienten Verwendung von Vorstufenmaterialien zu ergeben, im Gegensatz zu Siebdruck, und einer Verringerung von Abschattungsverlusten auf einer Vielzahl an Substraten. In Bezug auf Solarzellen können sich diese Vorteile direkt in Zellen mit einer Zunahme beim Zellenwirkungsgrad auswirken.

**[0011]** Beim direkten Drucken werden Tintenvorstufenchemien entsprechend den Erfordernissen der interessierenden Vorrichtung ausgewählt. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass Ag(neodecanoat) in Xylol als eine Vorstufe für Tintenstrahlabscheidung von ~130 µm breiten Ag-Gittern in Si-Solarzellen verwendet werden kann. Teng, K. et al., IEEE Electron Device Lett. 1988, 9, 591. Ein Tempern nach dem Abscheiden in Luft bei 350°C hat auch Ag-Leiter mit brauchbaren elektrischen Eigenschaften ergeben ( $\rho \sim 100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Der Tempersschritt bei hoher Temperatur ist jedoch nicht zugänglich für die Verwendung bei anderen Gittermetallisationen, wie zum Beispiel für  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen, bei denen Temperaturen oberhalb von 200°C die Diodeneigenschaften des Heteroübergangs aufgrund von Festkörperdiffusion und Oxidation oder beidem substanziell verschlechtern. Keine der oben erwähnten Beschreibungen ermöglicht somit die Verwendung von Metallchelateverbindungen als Tintenvorstufe bei einem direkten Schreibverfahren zum Herstellen feinkörniger elektrischer Leiter auf einem Substrat. Ein solches Verfahren würde in wünschenswerter Weise die Anzahl an geschwindigkeitsbeschränkenden Schritten reduzieren und die Niedertemperaturabscheidung von Metallleitern mit feiner Größe erlauben, die enge Strichbreiten mit adäquater Leitfähigkeit aufweisen können.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0012]** Im Hinblick auf die obigen Überlegungen ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Verwendung von Metallchelaten in einem direkten Schreibverfahren zum Ausbilden von Dünnschichtleitern zur Verfügung zu stellen, die bei der Mikroelektronik, Solarumwandlungstechnologien und dergleichen anwendbar sind, und die gekennzeichnet sind durch gute strukturelle Teilchen-Teilchen-Konnektivität und elektrische Leitung. Dies wird erhalten durch das Verfahren nach Anspruch 1.

**[0013]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein direktes Schreibverfahren zum Sprüh- oder Tintenstrahldrucken von elektronischen Kupfer-, Silber-, Aluminium- oder Gold-Kontaktleitungen auf einem Glas- oder Polymersubstrat zur Verfügung zu stellen.

**[0014]** Es ist noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein direktes Schreibverfahren zum Ausbilden eines metallischen Films mit elektrischer Leitfähigkeit und struktureller Konnektivität in CIS-Solarzellen zur Verfügung zu stellen.

**[0015]** Es ist noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Ni-Film zur Verfügung zu stellen, der elektrische Leitfähigkeit und strukturelle Konnektivität zu einer ZnO-Schicht in CIS-Solarzellen aufweist.

**[0016]** Diese und weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende Beschreibung der Erfindung offenbar.

**[0017]** Kurz ausgedrückt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Ausbilden eines elektrischen Leiters auf einem Substrat zur Verfügung, das im Wesentlichen aus dem Bereitstellen einer Tinte besteht, die ein Metallchelate enthält, direktes Drucken der Tinte darauf, und Zersetzen der Tinte, wobei das Metallchelate in einen festen metallischen Leiter auf dem Substrat umgewandelt wird.

**[0018]** Sofern nicht ausdrücklich anders definiert, haben alle hier verwendeten technischen oder wissenschaftlichen Ausdrücke die gleiche Bedeutung, wie sie üblicherweise von einem Fachmann auf dem Gebiet, zu dem diese Erfindung gehört, verstanden wird. "Direktdruck" und "direktes Drucken" bedeutet Drucken einer Tinte auf ein Substrat unter Verwendung eines unter Druck stehenden Strahls, Dip-Pen-, Spray- oder Nanoröhrchen-Drucken. "Konformes Substrat" bedeutet Sprühdrukken von Metallbeschichtungen auf flexible Substrate, wie zum Beispiel flexible Leiterplatten. Obwohl irgendwelche Verfahren und Materialien bei der Ausübung oder dem Testen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, die jenen hier beschriebenen ähnlich oder äquivalent sind, werden nun die bevorzugten Verfahren und Materialien beschrieben.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] Es wird nun detailliert Bezug genommen auf die gegenwärtig bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, von denen Beispiele in den beigefügten Zeichnungen veranschaulicht sind.

[0020] [Fig. 1](#) zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder ("SEM" = Rasterelektronenmikroskop) von Ag-Filmen, die auf Glas- und Si-Substrate bei einer erhöhten Temperatur von 400 °C gesprüht wurden.

[0021] [Fig. 2a](#) ist eine SEM-Photographie eines Kupferleiters auf Glassubstrat. Der Leiter wurde bei  $T_{\text{Absch.}} = 230$  °C unter Verwendung einer Cu(hfa)-VTMS-Tinte sprühgedruckt.

[0022] [Fig. 2b](#) ist eine SEM-Querschnittsanalyse einer Kante des Films von [Fig. 2a](#). Das SEM zeigt, dass der Cu-Film recht dicht ist, (und) wenig Anzeichen von Korngrenzenstruktur aufweist.

[0023] [Fig. 3](#) ist ein SEM-Bild eines Cu-Films, der auf Kaptonband bei  $T_{\text{Absch.}} = 230$  °C abgeschieden wurde. Die Figur zeigt, dass die Oberflächenmorphologie von diesem Cu auf dem Kaptonfilm jener ähnlich ist, die für den Cu-Film auf Glas von [Fig. 2a](#) beobachtet wurde. Die Dicke dieses Films betrug ~750 nm.

[0024] [Fig. 4](#) ist eine schematische Darstellung von Verfahrensschritten, die zum Erzeugen eines Ni-Dünnsfilms auf einem ZnO-Substrat in einem Direktschreibverfahren unter Verwendung einer Tinte verwendet wurden, die Ni-Nanoteilchen, ein Metallchelate und ein organisches Lösemittel enthält.

## Beste Weise zum Ausführen der Erfindung

[0025] Die vorliegende Erfindung stellt ein einfaches zweistufiges Druck- und Zersetzungsverfahren zum Ausbilden von metallischen Leitern zur Verfügung, wobei Zersetzung eine Metallchelatevorstufentinte mit oder ohne Metallnanoteilchen, zu dem Leiter bei einer niedrigen Temperatur konsolidiert.

[0026] Die erfindungsgemäßen Tinten sind organometallische Metallchelatekomplexe, die sich zur direkten Konsolidierung von metallischen Dünnschichtleitern zersetzen, mit oder ohne Metallpulver, und sich auf oder zwischen einer Vielzahl an Substraten binden. Die Metallkomplexe sind reine synthetische Verbindungen, die sich sauber bei einer niedrigen Temperatur zersetzen, um das Metall als ein metallisches Element oder Oxid zu konsolidieren, abhängig von dem Metall und der Atmosphäre. Die Metallchelate werden bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe, die aus Metall- $\beta$ -Diketonaten, Metallamiden, Metallorganometallen und Metallalkoxiden besteht. Beispiele von derartigen Metallchelaten schließen die organometallischen Komplexe Cu(hfa)-(cyclooctadien), Cu(hfa)-VTMS,  $[\text{Ag}(\text{hfa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ag(hfa)-tetraglym,  $[\text{Ag}(\text{hfa})(\text{diglym})]_2$ , Ni(cyclooctadien)<sub>2</sub>, Ag(hfa)(COD), Ag(hfa)(SEt<sub>2</sub>) und Ethyl(trimethylphosphin)gold(I) ein, wobei hfac = 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat ist und COD = 1,5, Cyclooctadien und VTMS Vinyltrimethylsilan ist. VTMS hat auch den Vorteil des Stabilisierens des Chelats bei der Ausbildung des Komplexes.

[0027] Metallnanoteilchen können, müssen aber nicht in den Komplex bei der Ausbildung der Tinte eingeschlossen sein. Wenn sie verwendet werden, weisen die Metallteilchen bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser in dem Bereich von 1 bis 500 Nanometern auf und noch bevorzugter in dem Bereich von 1 und 100 Nanometern. Die Nanoteilchen können durch irgendein im Stand der Technik gut bekanntes Verfahren hergestellt werden, wie zum Beispiel die Nanosilberteilchen der Argonide Corporation's, Sanford, FL, die ausgebildet werden durch Elektroexplosion von Silberdraht. Das Metallchelate wirkt, wenn es verwendet wird, als ein Klebstoff für die Metallteilchen bei der Konsolidierung der leitenden Matrix und stellt Flexibilität bei der Formulierung des Komplexes zur Verfügung, wie zum Beispiel beim Steuern der Filmdicke oder beim Drucken von Verbindungsmaterialien und Legierungen. Wenn sie in dem Bereich von polykristalliner photovoltaischer Zellentechnologie angewandt werden, können diese Teilchen alle Metalle einschließen, die Eigenschaften als Leiter haben, wie zum Beispiel Ni, Au, Al, Ag, Mo, Cu, Pt und Pd; in Kontaktgitterschichten werden oftmals transparente Leiter wie zum Beispiel ZnO und SnO<sub>2</sub> verwendet.

[0028] Jedes von den Teilchen und den organometallischen Chelaten oder beide können vor dem Drucken mit einem organischen Lösemittel kombiniert werden. Bei einer Kombination ist das Lösemittel verwendbar, um die Konstituenten zu suspendieren, um Tinten mit einer geeigneten Viskosität für Direktdruck zur Verfügung zu stellen. Sofern es verwendet wird, ist das Lösemittel bevorzugt Toluol, aber es wird hier ausdrücklich die Verwendung von anderen Lösemitteln, wie zum Beispiel einem Alkohol, in Betracht gezogen.

[0029] Die Tinte wird direkt auf irgendeine geeignete Oberfläche oder Substrat geschrieben, bevorzugt mit

einem Druckspray oder einem Tintenstrahlabscheidungsverfahren. Geeignete Substrate schließen zum Beispiel Glas, Kohlenstoff, Silicium, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Titandioxid oder thermisch stabile Polymere, wie zum Beispiel Aramide, Carbonate, Ester und dergleichen ein. Bevorzugt ist das Substrat Silicium, Glas, Kapton oder die ZnO-Schicht einer CIS-Solarzelle.

**[0030]** Nach dem Drucken wird die Tinte zersetzt, wobei sie zu einem gut gebundenen Leiter konsolidiert. Zersetzung kann durch Wärme oder phytolytische Wirkung erfolgen. Wenn erwärmt wird, kann Zersetzung von Silber- und Goldleitern an Luft erfolgen oder alternativ in Stickstoff für Silberleiter. Erwärmen wird bevorzugt bei weniger als 300 °C ausgeführt, und noch bevorzugter in dem Bereich von 230 ° bis 280 °C. Es ist auch bevorzugt, dass Zersetzung in der kürzesten Zeitdauer erfolgt und noch wünschenswerter Weise in zwei Minuten oder kürzer. Es ist selbstverständlich, dass Zersetzungstemperaturen und Umgebungsparameter in Abhängigkeit von dem auszubildenden Leiter stark variieren und dass diese Kinetiken gut bekannt sind. Zum Beispiel wird eine detaillierte Diskussion von einigen der Reaktionskinetiken im US-Patent Nr. 5,882,722 zur Verfügung gestellt, das hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

**[0031]** Wenn ein Lösemittel verwendet wird, ist bei der Ausbildung der Leiter der vorliegenden Erfindung kein vorheriger Verdampfungsschritt notwendig, noch gibt es irgendeine Notwendigkeit, das bedruckte Substrat nach dem Drucken in einen kalten Ofen zu geben und die Temperatur ansteigen zu lassen, um zuerst das Lösemittel auszutreiben und dann die Tinte bei einer optimalen Temperatur zu zersetzen. Somit wird der gesamte Zersetzungsschritt bei der Zersetzungstemperatur ausgeführt, entweder mit oder ohne den Einschluss eines Lösemittels oder von Metallteilchen in der Tinte. Das vorliegende Verfahren schreibt dadurch direkt eine Tinte, die zu einem scharf abgegrenzten (orig.: "high definition") Leiter sintert und die bei der Ausbildung von Strichbreiten kleiner als 100 Mikrometer verwendet werden kann, die eine Korngröße im Bereich von 50 bis 200 Mikrometern aufweisen. Die Leiter sind haltbar, selbst wenn sie mit einer Dicke von sehr viel größer als 1 Mikrometer aufgebracht werden.

**[0032]** Die folgenden Beispiele beschreiben verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens und zeigen, dass durch Verwendung des Verfahrens gut ausgebildete Leiter ausgebildet werden, wobei das Verfahren Schritte eliminiert, die bei herkömmlichen Verfahren verwendet werden, wie beispielsweise CVD- und Siebdruck. Kurz ausgedrückt wird bei den Beispielen der organometallische Komplex unter Druck aufgebracht, entweder alleine oder in Kombination mit Metallnanoteilchen, einem Lösemittel oder beiden unter Druck, und wird direkt bei einer Temperatur von niedriger als 400 °C zersetzt, um elektrische Leiter auszubilden. Darüber hinaus wird direktes Schreiben von Cu-Leitern bei mit Kunststoffen kompatiblen Temperaturen (d. h. 230 °C) in einer reinen Stickstoffgasumgebung demonstriert. Aufgrund der niedrigen Viskosität von Cu(hfa)-VTMS ist dieser Komplex verwendbar für direktes Schreiben von 100 µm Cu-Strichbreiten durch Tintenstrahl drucken auf erwärmte Substrate.

#### BEISPIEL 1

**[0033]** Das folgende Beispiel demonstriert das Aufbringen von organometallischen Silbertinten bei dem Direktschreibverfahren. Organometallische Tinten, die von Ag(hfa)(L) komplexiert abgeleitet sind, wobei L = SET<sub>2</sub> oder 1,5-Cyclooctidien (COD) ist, wurden verwendet, um Ag-Filme auf Glas oder Si-Substrate unter Verwendung eines Sprühdrukverfahrens abzuscheiden. Die Tinte wurde hergestellt durch Lösen von Ag(hfa)(SET<sub>2</sub>) (2,0 g) in Toluol (2,3 g) und Pressen der resultierenden Lösung durch einen Spritzenfilter. Diese Tinte wurde in mehreren Beschichtungen auf erwärmte Substrate unter Verwendung einer handgehaltenen Sprühhvorrichtung (Paasche Typ BL Airbrush) in einer N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox gesprüht. In [Fig. 1](#) sind SEM-Bilder von Ag-Filmen gezeigt, die auf Glas und Si-Substrate bei 275°-400 °C gesprüht wurden. In der Figur sind die Filme glatt und dicht mit einer Dicke im Bereich von 0,8 bis 1,5 µm (Dektak3-Profilmessgerät). Oberflächenwiderstandsmessungen, die durch 4-Punkt-Messung durchgeführt wurden, ergaben einen spezifischen Widerstand von ~2 µΩ·cm für diese beiden Filme, was nahe jenem von verdampftem Silber ist. XPS-Daten als eine Funktion der Tiefe für einen Ag-Film, der mit Ag(hfa)(COD)-Tinte sprühgedruckt wurde, zeigen, dass C, O und F in substantiellen Mengen an der Oberfläche vorhanden sind, dass diese Werte aber stark innerhalb der oberen 30 Ångström fielen. Kein O oder F wurde bei 50 Ångström gefunden, und die C-Konzentration fiel von 2 auf 1 Atom-% zwischen 100 und 300 Ångström Tiefe. Glatte Ag-Filme mit einer Dicke von ~1 µm und exzellenten spezifischen Widerständen wurden somit in einem einzigen Niedertemperaturschritt bei Atmosphärendruck unter Verwendung dieser organometallischen Tinten zersetzt und gebunden. Die Tinten sind auch zum Drucken auf heißen Substraten unter Verwendung eines Tintenstrahl druckkopfs verwendbar.

## BEISPIEL 2

**[0034]** Standard-Schlenktechniken, Shriver, D.F. et al., The manipulation of Air-Sensitive Compounds, 2. Ausg., Wiley-Interscience: New York, 1986, 78, wurden für Isolation und Manipulationen mit Sprühdrukken verwendet, das in einer mit Stickstoff gespülten PlasLab-Glovebox durchgeführt wurde. Cu(hfa)-VTMS, eine dunkelgelbe Flüssigkeit niedriger Viskosität, wurde auf Basis von Doyle, F. et al, Organometallics 1985, 4, 830 synthetisiert und enthielt keine Verunreinigungen, wie durch  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen wurde. Abscheidungstemperatur ( $T_{\text{Absch.}}$ ) wurde als eine Schlüsselvariable bei dem Wachstum von diesen haftenden Cu-Filmen beobachtet.  $T_{\text{Absch.}}$  von 100-200 °C ergab pulvrige, nicht-haftende Abscheidungen auf Mikroskopobjektträgern aus Glas. Anheben von  $T_{\text{Absch.}}$  auf 220-230 °C ergab jedoch glänzende Abscheidungen, die den Scotch-Klebebandtest bestanden und von denen mittels Röntgenstrahlbeugung (PDF # 4-836) nachgewiesen wurde, dass sie Kupfermetall waren. Die Morphologie dieser sprühgedruckten Kupferfilme wurde unter Verwendung von Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. [Fig. 2a](#) zeigt eine SEM-Photographie von einem Kupferfilm auf Glas, der bei  $T_{\text{Absch.}} = 230$  °C unter Verwendung einer Cu(hfa)-VTMS-Tinte sprühgedruckt wurde. Es wurde ein zusammenhängender Film mit konstituierenden Oberflächenmerkmalen in der Größe von 50-200 nm Durchmesser beobachtet. Unter Bezug auf [Fig. 2b](#) zeigt eine SEM-Querschnittsanalyse einer Kante dieses Films, dass der Cu-Film recht dicht war, mit geringem Anzeichen von Korngrenzenstruktur. Dieses Ergebnis unterschied sich von jenem, das für die Ausbildung von Kupfer auf  $\text{SiO}_2$ -Filmen durch chemische Dampfabscheidung (CVD) unter Verwendung einer Cu(hfa)-VTMS-Vorstufe berichtet wurde, wo poröse, großkörnige Mikrostrukturen bei  $T_{\text{Absch.}} \geq 230$  °C beobachtet wurden. Siehe, z. B. Chiou, J.C. et al., Electron, Mater. 1994, 23, 383; Yoon, S.S. et al., J. Mater. Sci. 1995, 30, 2029. Ein entscheidender Unterschied zwischen diesen Literaturberichten mit CVD und der vorliegenden Erfindung ist der Abscheidungsdruck, der  $\sim 1$  Torr bei dem CVD-Verfahren betrug und  $\sim 700$  Torr in diesem Beispiel. Bei der Figur kann der höhere Abscheidungsdruck zu sehr kleinen Kristalliten geführt haben, und es wird angenommen, dass die gezeigte Oberfläche eine Folge der Größe der durch die Sprühhvorrichtung erzeugten Aerosoltröpfchen war.

**[0035]** Es wurde auch Sprühdrukken von Cu-Schichten unter Verwendung von Cu(hfa)-VTMS auf einem Polymersubstrat realisiert. Wenden wir uns nun [Fig. 3](#) zu, so zeigt ein SEM-Bild des Cu-Films, der auf Kaptonband bei  $T_{\text{Absch.}} = 230$  °C abgeschieden wurde, dass die Oberflächenmorphologie von diesem Cu auf Kaptonfilm jener ähnlich ist, die für den Cu-Film auf Glas beobachtet wurde, der in [Fig. 2a](#) gezeigt ist. Die Dicke dieses Films betrug  $\sim 750$  nm.

## BEISPIEL 3

**[0036]** Die elektrischen Eigenschaften der Kupferfilme wurden durch Standard-4-Punkt-Messungen bestimmt. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit war es notwendig, die Strichbreiten der Kupferfilme vor dieser Bestimmung zu verringern. Der Einfachheit halber wurde dies unter Verwendung von Masken vom Kapton-Typ bewerkstelligt. Zuerst wurde ein Stück Kaptonband ( $\sim 25$  mm breit,  $\sim 50$  mm lang) sorgfältig über die Länge eines Mikroskopobjektträgers aus Glas platziert. Jedes Ende des Bands (d. h. Streifen) wurde vorübergehend an die Oberseite einer sauberen Werkbank mit laminarer Strömung befestigt. Als Nächstes wurde eine neue gereinigte Rasierklänge verwendet, um der Länge nach Linien durch das Kaptonband zu schreiben. Schließlich wurden abwechselnde Streifen des Bands entfernt, was die mit Kapton maskierten Glassubstrate ergab, die bei dieser Untersuchung verwendet wurden. Diese Substrate wurden dann in eine Spritzkabine überführt und auf einer temperaturgesteuerten Heizplatte unter Verwendung der Kaptonstreifen befestigt.

**[0037]** Nach dem Sprühdrukken wurden die Filme aus der Spritzkabine entfernt und atmosphärischer Luft ausgesetzt. Es wurden für die elektrische Charakterisierung Kupferfilme auf Glas durch Entfernen der verbliebenen Kaptonstreifen und Verbinden von Au-Drahtelektroden in Vier-Punkt-Position unter Verwendung von Ag-Farbe hergestellt. Kupferfilme auf Kapton wurden durch Schreiben von zwei parallelen Linien entlang der Länge des Kaptonstreifens und Entfernung der Satellitenstreifen (um elektrische Isolierung sicherzustellen) und Verbinden mit Au-Draht-/Ag-Farbelektroden hergestellt. Nach der 4-Punkt-Widerstandsmessung wurde die Filmdicke und Strichbreite zwischen den Spannungsanschlussflächen unter Verwendung eines Stylus-Profilmessgeräts gemessen. Bei den Experimenten war aufgrund der Krümmung des Glases und der Kaptonsubstrate auf Glas die Unsicherheit bezüglich der Dicke ziemlich groß. Die Leitfähigkeitseigenschaften von unter Verwendung von Cu(hfa)-VTMS-Tinte sprühgedruckten Kupferfilmen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

Charakterisierungsdaten von sprühgedruckten Dünnschichten

Film (mm)	Vorstufe	Löse- mittel	T <sub>Absch.</sub> (°C)	Substrat	$\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	Dicke (nm) Breite
Cu	Cu(hfa)•VTMS 4,0 $\pm$ 0,1	keines	230	Glas	24 $\pm$ 14	350 $\pm$ 200
Cu	Cu(hfa)•VTMS 0,7 $\pm$ 0,1	keines	230	Glas	49 $\pm$ 19	520 $\pm$ 200
Cu	Cu(hfa)•VTMS 3,4 $\pm$ 0,1	keines	230	Kapton	1600 $\pm$ 430	750 $\pm$ 200
Ag	[Ag(hfa)] <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O 3,8 $\pm$ 0,1	Toluol	280	Glas	290 $\pm$ 180	1600 $\pm$ 100

**[0038]** Die besten beobachteten Leitfähigkeitswerte für Kupfer auf Glas waren um eine Größenordnung kleiner als jene von massivem Kupfer, wie auch die verschiedenen Berichte mit  $\rho \sim 2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  durch CVD unter Verwendung von Cu(hfa)•VTMS. Es wird angenommen, dass dieses Ergebnis eine Konsequenz von Cu(hfa)•VTMS-Verunreinigungen, Diffusion aus dem Borsilikatsubstrat oder Mikrorissen des Films während der Entfernung der Kaptonmaske (somit Reduzierung der Strichbreite) war. Schließlich wurde auch nachgewiesen, dass analoges Sprühdrucken von [Ag(hfa)]<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O-Tinte in Toluol auf Glas auch leitende Linien ergab.

## BEISPIEL 4

**[0039]** Ein leitender Dünnschicht, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildet wird, ist ein Nickelkompositkontakt, der bei der Herstellung von CIS-Solarzellen verwendbar ist. Hier wurde eine Mischung aus Nickel-Nanoteilchen (kleiner als 10 nm) und Metallchelaten, wie beispielsweise Ni(cyclooctadien)<sub>2</sub> auf ein Substrat sprühabgeschieden. Eine thermische Zersetzung der Metallchelate verursachte die Ausbildung und das Tempern einer leitenden Matrix aus Teilchen und Metallkomplexzersetzungsprodukten.

**[0040]** [Fig. 4](#) ist eine Darstellung des Verfahrens, wobei die Tinte ein Lösemittel, teilchenförmige Metalle im Nanomaßstab und ein Metallchelat gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält. In der Figur ist eine allgemeine schematische Zeichnung der Verfahrensschritte gezeigt, die verwendet werden, um einen Nickelleiterfilm zu erzeugen, der elektrische Leitfähigkeit und strukturelle Ni-Teilchen (~6 nm) **1** und Metallchelatkomplex **2** in einem Lösemittel aufweist. Metallchelate **2** ist Ni(cyclooctadien)<sub>2</sub> (Ni(cod)<sub>2</sub> in der Zeichnung) in einem Tetrahydrofuran-Lösemittel. Die Mischung wurde auf Substrat **3**, wie beispielsweise die ZnO-Deckschicht in einer CIS-Solarzelle, gesprüht oder tintenstrahlgedruckt. Das Substrat wurde über die Zersetzungstemperatur des Chelatkomplexes **2** erwärmt, wobei sich der Chelatkomplex **2** zersetzt, um metallische Ni-Zersetzungsprodukte **4** und flüchtiges Cyclooctadien **5** auszubilden und sich zu dem Leiter zu konsolidieren. Es wurde dadurch eine stabile, leitende, zusammengesetzte Menge, allgemein als **6** gezeigt, als ein elektrisch leitender Film auf Substrat **3** ausgebildet. Sorgfältige Steuerung der Temperaturumgebung war ein wichtiger Faktor bei der Zersetzungsphase, um Ausbildung der erwünschten Produkte sicherzustellen. Zum Beispiel kann die thermische Zersetzung von einem Metallchelatkomplex unter Stickstoff, Wasserstoff oder einem nicht entflammaren Wasserstoff und Stickstoff Gasgemisch (10% H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) zu der metallischen Produktphase führen, während Zersetzung an Luft oder Sauerstoff ein Metalloxid verursachen kann. Die Verwendung von Metallchelaten, die leicht unter Verwendung von Photonen (das heißt photochemische Zersetzung) zersetzt werden, stellt einen zu thermischer Zersetzung alternativen Weg zur Verfügung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung eines elektrischen Leiters auf einem Substrat, umfassend:
  - (a) Bereitstellung einer Tinte, die ein metallisches Chelat enthält;
  - (b) direktes Drucken der Tinte auf das Substrat; und
  - (c) Zersetzen der Tinte, wobei das Metallchelate auf dem Substrat zu einem festen metallischen Leiter umge-

wandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tinte weiterhin ein Bindemittel oder einen Stabilisator oder beides enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tinte mit einem Druck von 200 bis 700 Torr gedruckt wird und/oder wobei der metallische Leiter bevorzugt eine Strichbreite von weniger als 100 Mikrometer aufweist, und/oder wobei der metallische Leiter bevorzugt eine Korngröße im Bereich von 50 bis 200 nm aufweist, und/oder wobei der metallische Leiter bevorzugt eine Dicke von weniger als 1 Mikrometer aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Kupfer, Silber, Gold, Aluminium oder Nickel besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metallchelate ausgewählt ist aus einer Gruppe, die aus Metall- $\beta$ -Diketonaten, Metallamiden, Metallorganometallen und Metallalkoxiden besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metallchelate Cu(hfa)·VTMS, [Ag(hfa)(diglym)]<sub>2</sub>, Ag(hfa)(COD) oder Ethyl(trimethylphosphin)gold(I) ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Zersetzen des Metallchelats durch Erhitzen in Stickstoff oder Luft bei einer Temperatur unterhalb von 400 °C erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tinte weiter metallische Teilchen mit einer Größe im Bereich von 1 bis 100 nm enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Tinte weiter ein Lösemittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Metallchelate ausgewählt ist aus einer Gruppe, die im Wesentlichen aus Cu(hfa)·VTMS, Ag(hfa)·Tetraglym und Ethyl(trimethylphosphin)gold(I) besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Zersetzen durch Erhitzen in Luft oder Stickstoff bei Temperaturen unterhalb von 300 °C erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Lösemittel Toluol ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Glas, Polymer besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Polymer Kapton ist.

15. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Zersetzen durch Erhitzen in Luft oder Stickstoff bei Temperaturen unterhalb von 300 °C erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8-15, wobei die Teilchen ausgewählt sind aus einer Gruppe, die aus Kupfer, Silber oder Gold besteht.

17. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Metallchelate ausgewählt ist aus einer Gruppe, die aus Metall- $\beta$ -Diketonaten, Metallamiden, Metallorganometallen und Metallalkoxiden besteht.

18. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Metallchelate ausgewählt ist aus einer Gruppe, die im Wesentlichen aus Cu(hfa)·COD, Cu(hfa)·VTMS, [Ag(hfa)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Ag(hfa)·Tetraglym, [Ag(hfa)(diglym)]<sub>2</sub>, Ag(hfa)(COD), Ag(hfa)(SEt<sub>2</sub>) und Ethyl(trimethylphosphin)gold(I) besteht.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

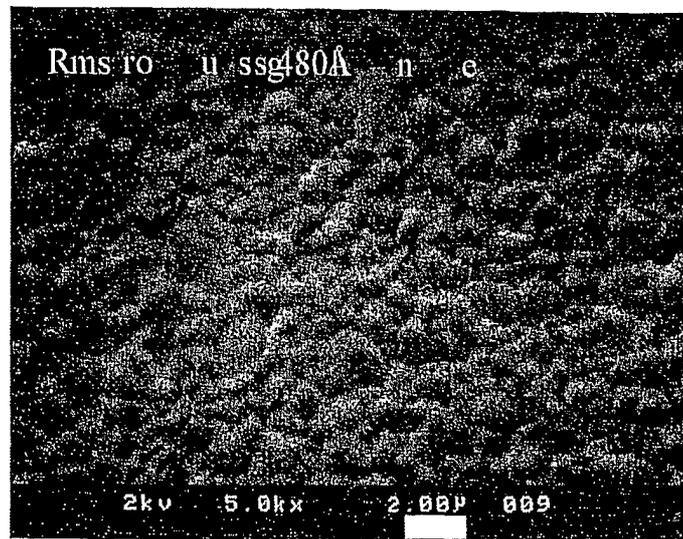


Fig. 1

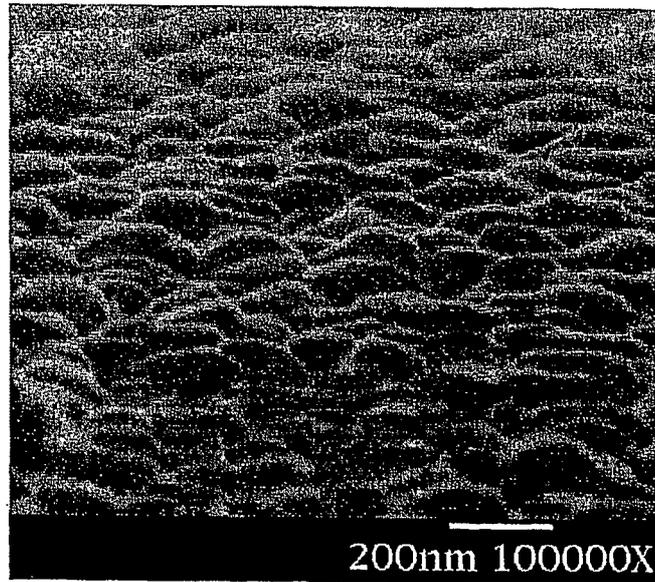


Fig. 2a

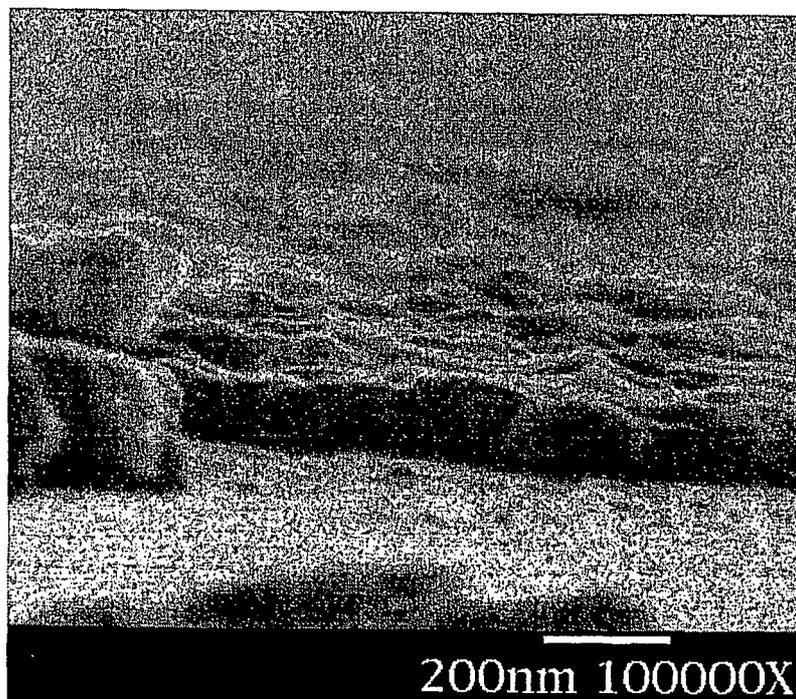


Fig. 2b

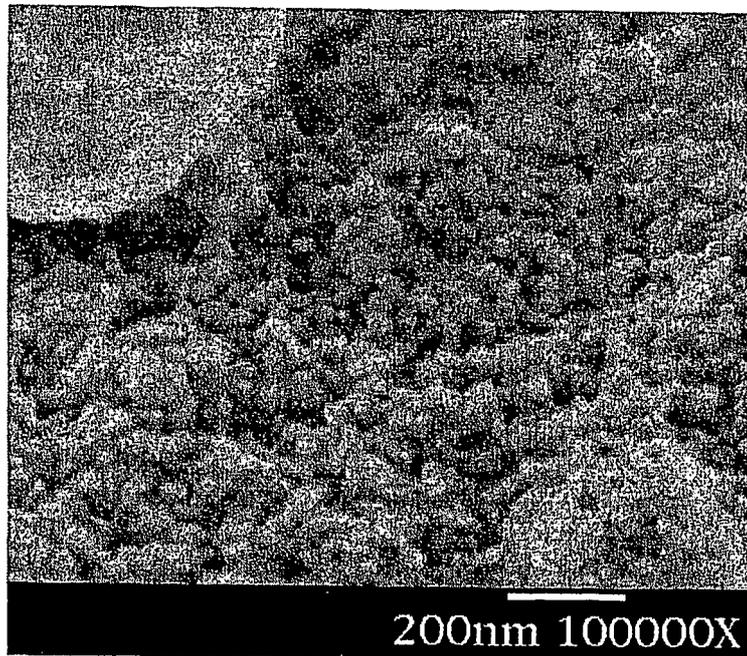


Fig. 3

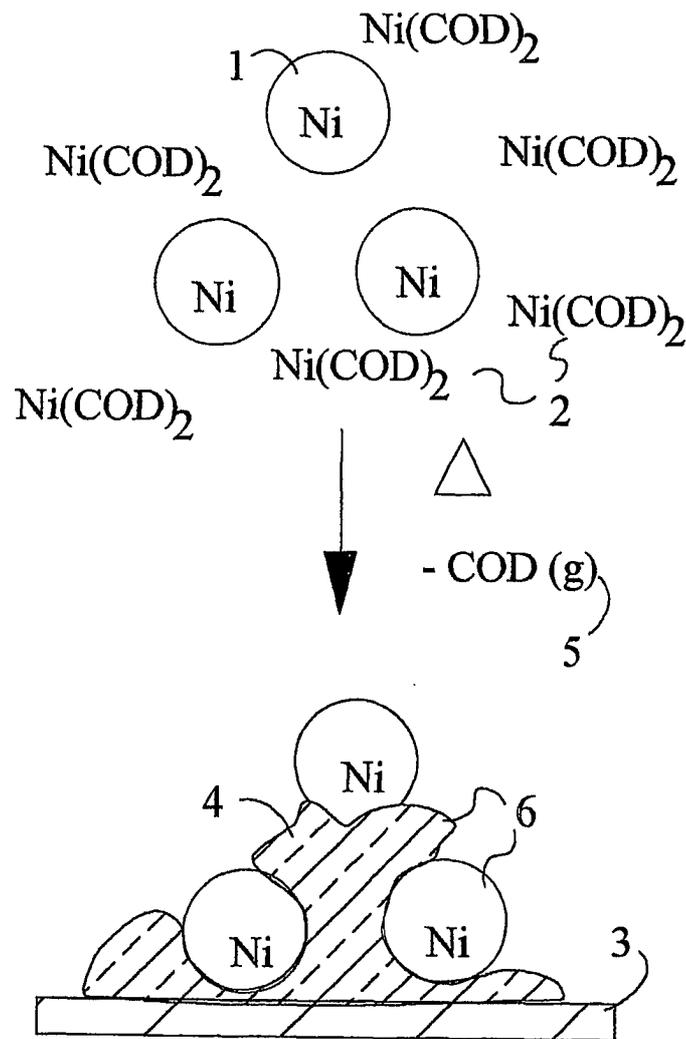


Fig. 4