



(10) **DE 10 2011 082 214 A1** 2013.03.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 082 214.3**

(22) Anmeldetag: **07.09.2011**

(43) Offenlegungstag: **07.03.2013**

(51) Int Cl.: **H01L 21/28 (2011.01)**

**H01L 51/48 (2011.01)**

**H01L 31/18 (2011.01)**

(71) Anmelder:

**Robert Bosch GmbH, 70469, Stuttgart, DE**

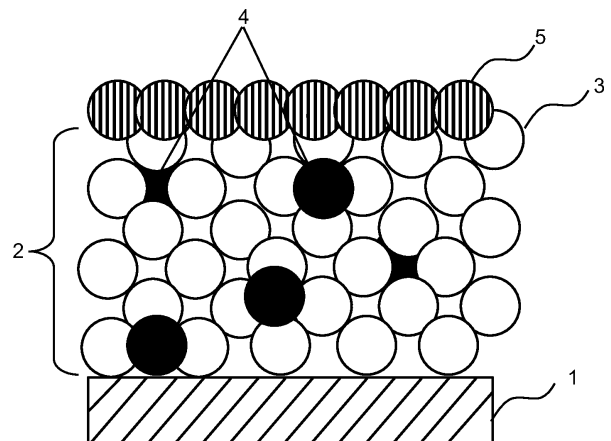
(72) Erfinder:

**Polster, Steffen, 70199, Stuttgart, DE; Doerne,  
Stefan, 70839, Gerlingen, DE; Willert-Porada,  
Monika, 95448, Bayreuth, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Dreidimensional modulierend dotierte TCOs und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft dreidimensional modulierend dotierte transparente leitfähige Oxidschichten sowie ein Verfahren zu Herstellung solcher Schichten. Die aus einer Beschichtungslösung auf einer Substratoberfläche abgeschiedenen erfindungsgemäßen transparenten leitfähigen Oxidschichten weisen diese Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität auf. Vorzugsweise beträgt hierbei der Gradient der Ladungsträgermobilität zwischen den Bereichen der TCO-Schicht mit einer hohen Ladungsträgermobilität und den Bereichen mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität wenigstens  $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft dreidimensional modulierend dotierte transparente leitfähige Oxidschichten sowie ein Verfahren zu Herstellung solcher Schichten.

### Stand der Technik

**[0002]** Als transparente und elektrisch leitfähige Beschichtung nutzt man vor allem dotierte Oxide und Mischoxide (transparent and conductive oxide layers: kurz TCOs). TCOs gehören alle zur Materialklasse der entarteten Halbleiter. Damit weisen TCOs bei hoher Bandlücke eine fast metallische Leitfähigkeit auf, weshalb sie im optoelektronischen Bereich bevorzugt eingesetzt werden. Verwendung finden sie beispielsweise als Frontelektrode in LC-Displays oder in Dünnschichtphotovoltaikzellen.

**[0003]** Als TCO-Beschichtung sind dotierte, einfache Oxide, wie der teure Standard Indiumzinnoxid (ITO), oder aber auch das günstigere Aluminium dotierte Zinkoxid (AZO) und das sehr temperaturbeständige Fluor dotierte Zinnoxid (FTO) bekannt. Die einfachen Oxide (wie ITO, AZO, FTO) liegen als TCO-Beschichtung, unabhängig von der Beschichtungstechnologie, polykristallin vor. Dazu kommen bereits in der Literatur beschriebene, dotierte oder undotierte, kristalline oder amorphe, ternäre Mischoxide aus Indium-, Zinn- und Zinkoxid, mit verschiedenen Vor- und Nachteilen.

**[0004]** Die industrielle Standard-Beschichtungstechnologie für das Herstellen von TCO-Schichten ist das Sputtern. In der Wissenschaft werden darüber hinaus Herstellungsverfahren verwendet, bei welchen die Prozessierung aus chemischer Lösung erfolgt. Beispiele hierfür sind das Rotationsbeschichten (Spin Coating) für Forschungszwecke. Diese erlaubt bei geringerem anlagentechnischem Prozessaufwand eine hohe Schichtgüte und große Flexibilität hinsichtlich der Materialkomposition. Im industriellen Maßstab wird jedoch eine Prozessierung durch Sprühen, Drucktechnik oder Schlitzgießen aus chemischer Lösung angestrebt, da dies mit einer Reduktion der Prozesskosten für TCO-Schichten im Verhältnis zu den Vakuumbeschichtungsverfahren einhergeht.

**[0005]** Das Lösemittel für die Beschichtungslösung ist meist alkoholisch oder wässrig. Es können grundsätzlich folgende Beschichtungslösungen unterschieden werden:

- Gelöste Salze / Metallionen (durch Metall-Organische Zersetzung)
- Komplexierte gelöste Salze / Metallionen (durch Metall-Organische Zersetzung)

- Dispergierte Nanokolloid- oder Nanopartikel, die in Lösung synthetisiert und eventuell stabilisiert werden (Sol-Gel Technologie)
- Dispersion von vorsynthetisierten Nanopartikeln mit eventueller Stabilisierung

**[0006]** Die unterschiedlichen Ansätze können sich dabei auch kombinieren lassen. Im Fall der Synthese oder Dispersion von Nanokolloiden und Nanopartikeln werden zusätzlich in der Regel weitere Stoffe wie Wasser und organische Moleküle zugegeben, um Sol-Gel Reaktionen und die Stabilität einzustellen.

**[0007]** Dabei ist beispielsweise der folgende Prozessablauf bekannt:

1. Die Beschichtungslösung wird auf ein Substrat (z.B. Floatglas) aufgetragen
2. Vorbehandlung der Beschichtung mit Wärme
3. Wärmebehandlung bei höherer Temperatur (häufig > 400°C), bei der die Organik verbrennt und das Oxid (z.B. ZnO) gebildet wird (evtl. unter unterschiedlichen Atmosphären). Dabei ist das Kornwachstum kristalliner Schichten aus Metallionen bzw. komplexierten Metallionen oder Nanokolloiden temperaturgetrieben, d.h. mit höherer Temperatur steigt die Korngröße der gebildeten kristallinen Schicht.
4. Nachbehandlung unter unterschiedlichen Atmosphären (z.B. Ar, N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>)

**[0008]** Dabei kann auch vorgesehen sein, dass die Prozessfolge wiederholt wird, um Mehrfachbeschichtungen (Multilayer-Schichtaufbau) zu erreichen. In solcher Weise hergestellte Schichten können vergleichbare Leitfähigkeiten wie Schichten aus anderen Beschichtungstechnologien, wie z.B. dem Sputtern, erreichen. Die spezifischen Widerstandswerte können dabei in der Größenordnung von 10<sup>-4</sup> Ωcm bei ca. 80–90 % Durchschnittstransmission im visuellen Spektralbereich liegen. Großtechnisch werden solche Techniken bisher jedoch nicht genutzt, weil die nötigen Temperaturen von T ≥ 400°C auf großen Floatglassubstraten schwer realisierbar und darüber hinaus die nötigen Hochtemperaturschritte teuer sind. Zudem stellt die Mehrfachbeschichtung einen erhöhten Prozess- und Anlagenaufwand dar.

**[0009]** Das Prinzip der modulierten Dotierung in Schichtsystemen ist für das Sputtern bekannt. Durch die modulierte Dotierung kann eine höhere Leitfähigkeit der Gesamtschicht erreicht werden, da Transport- und Ladungsträgerbereitstellungs-Funktion der Schicht getrennt werden. Bei der modulierten Dotierung diffundieren Ladungsträger (hier Elektronen) aufgrund eines Konzentrationsgefälles oder unterschiedlichen Austrittsarbeiten in ein Nachbarmaterial, welches über eine niedrige Ladungsträgerkonzentration, aber eine erhöhte Ladungsträgermobilität verfügt. Die Diffusion, d.h. die Eindringtiefe der Elektronen bei modulierter Dotierung beträgt oft nur weni-

ge Nanometer. Dies bedeutet, dass eine TCO-Beschichtung in einem solchen Fall aus sehr dünnen Einzelschichten bestehen muss, was die Prozessierung sehr aufwendig und teuer macht.

**[0010]** Die deutsche Offenlegungsschrift DE 10 2006 002 430 A1 beschreibt, dass transparente Kontaktelektroden in vielen elektrooptischen Bauelementen verwendet werden, zunehmend auch in Verbindung mit organischen Halbleitern. Dabei tritt das Problem auf, dass organische Halbleiter chemisch nicht so stabil sind wie anorganische und beim Sputter-Prozess ein Oxidieren des Halbleiters zu befürchten ist. Vorgeschlagen wird daher, dass das Material der Kontaktelektrode direkt auf die photoelektrisch aktive organische Halbleiterschicht gesputtert wird. Das Sputtern erfolgt vorzugsweise bei einer Sputterleistung von weniger als 100 Watt, einem Druck zwischen  $2 \times 10^{-3}$  mbar und  $10^{-2}$  mbar und einer Substrattemperatur, die durch die Stabilität der organischen Struktur begrenzt ist.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0011]** Das zuvor Ausgeführte berücksichtigend, ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine transparente leitfähige Oxidschicht (TCO) mit einer verbesserten Leitfähigkeit sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Schicht anzugeben.

**[0012]** Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich der leitfähigen Oxidschicht durch eine aus einer Beschichtungslösung auf einer Substratoberfläche abgeschiedene transparente leitfähige Oxidschicht (TCO), welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die TCO-Schicht Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität aufweist.

**[0013]** Erfindungsgemäß werden so aus Beschichtungslösungen abgeschiedene moduliert dotierte TCO-Schichten bereitgestellt, bei welchen Ladungsträger aus Bereichen niedriger Ladungsträgermobilität in Bereiche hoher Ladungsträgermobilität diffundieren können, was zu einer deutlich verbesserten Leitfähigkeit der TCO-Schicht führt. Somit werden erstmals TCO-Schichten bereitgestellt, welche in einfacher Weise kostengünstig nasschemisch aus geeigneten Beschichtungslösungen abgeschieden werden und dabei einen spezifischen Widerstandswert aufweisen, wie er bisher lediglich mit deutlich aufwendigeren und kostenintensiveren vakuumbasierten Beschichtungsverfahren wie dem Sputtern erreicht werden konnte.

**[0014]** Transparente leitfähige Oxidschicht nach der Erfindung können sowohl n-leitend oder p-leitend im Sinne von Elektronen- oder Lochleitung in Halbleitermaterialien seien.

**[0015]** In einer Ausgestaltung der Erfindung weist die TCO-Schicht Bereiche mit einer hohen Ladungsträgermobilität  $\geq 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise  $\geq 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , noch bevorzugter  $\geq 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und dazu benachbarte Bereiche mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität  $< 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise  $< 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , noch bevorzugter  $< 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Gradient der Ladungsträgermobilität zwischen den Bereichen der TCO-Schicht mit einer hohen Ladungsträgermobilität und den Bereichen mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität wenigstens 0, 5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise wenigstens 1,0  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  und noch bevorzugter wenigstens 2,0  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

**[0017]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Ladungsträgerdiffusion in Bereiche höherer Beweglichkeit im Sinne der modulierten Dotierung durch die geeignete Wahl von Materialaustrittsarbeiten unterstützt, so dass sich eine möglichst große Ladungsträgerdiffusionslänge ergibt. Die Materialwahl kann sich insbesondere an der Austrittsarbeit orientieren, da diese eine Ladungsträgerdiffusion unterstützt.

**[0018]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung liegt der Anteil der Bereiche mit einer hohen Ladungsträgermobilität in der TCO-Schicht zwischen 20 Vol.-% und 80 Vol.-%.

**[0019]** Die Verteilung der Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität kann dabei in allen Raumrichtungen der TCO-Schicht erfolgen und ist nicht auf eine Verteilung über die Schichtdicke beschränkt. Vielmehr können innerhalb der TCO-Schicht Inseln hoher bzw. niedriger Ladungsträgermobilität ausgebildet sein, die ringsum von Bereichen anderer Ladungsträgermobilität umgeben sind.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen TCO-Schichten weisen diese einen Transmissionsgrad im visuellen Spektrum zwischen  $\geq 0,8$  und 1 auf. Hierbei ist der Transmissionsgrad als Quotient der Intensität  $I_0$  vor der Oxidschicht und  $I$  hinter der Oxidschicht definiert, wobei als visuelles Spektrum ein Wellenlängenbereich zwischen 380nm und 750nm berücksichtigt wird.

**[0021]** In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen TCO-Schichten bestehen diese zumindest teilweise aus wenigstens einem dotierten oder undotierten kristallinen Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indiumoxid, Zinnoxid und Zinkoxid. In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen TCO-Schichten weisen diese eine binäre oder ternäre Mischung dotierter oder undotierter kristalliner Oxide der Gruppe bestehend aus Indiumoxid, Zinnoxid und Zinkoxid auf. In einer weiteren Ausgestaltung weisen die TCO-Schichten wenigstens ein kristallines Oxid ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus Aluminium dotierten Zinkoxid, Indiumzinnoxid und Fluor dotiertem Zinnoxid auf.

**[0022]** Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen TCO-Schichten in einer Ausgestaltung der Erfindung auch dotierte oder undotierte amorpher Mischoxide aus dem System In-Zn-Sn-O, wie beispielsweise GaInZnO, aufweisen.

**[0023]** Erfindungsgemäß kann es auch vorgesehen sein, dass die TCO-Schichten amorphe oder kristalline Nanopartikel in einer amorphen oder kristallinen Matrix aufweist. Solche Nanopartikel können Bereiche hoher oder niedrigerer Ladungsträgermobilität ausbilden.

**[0024]** Neben dem Unterschied in der Ladungsträgermobilität der einzelnen Bereiche in der TCO-Schicht kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass sich einzelne Bereiche der TCO-Schicht in ihrem Dotierungsgrad unterscheiden, so dass ein Dotierungsgradient zwischen einzelnen benachbarten Bereichen der TCO-Schicht entsteht. So können erfindungsgemäß Bereiche mit einem hohen Dotierungsgrad  $\geq 2,0$  At.-% bis 10,0 At.-% zu Bereichen mit einem niedrigen Dotierungsgrad  $< 2,0$  At.-% benachbart sein. Vorzugsweise beträgt der Dotierungsgradient zwischen den Bereichen mit einem hohen Dotierungsgrad und den Bereichen mit einem niedrigen Dotierungsgrad wenigstens 0,5 At.-%, bevorzugt wenigstens 1,0 At.-%. Hierbei bezieht sich At.-% auf das Verhältnis von  $n$ (Dotand) zu  $n$ (Kation im Oxid).

**[0025]** Erfindungsgemäß ist es darüber hinaus bevorzugt, dass die Bereiche mit einem hohen Dotierungsgrad Bereiche mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität bzw. die hohe Ladungsträgerdichte über die Bereiche mit hohem Dotierungsgrad ausbildet werden.

**[0026]** In einer Ausgestaltung der Erfindung ist die erfindungsgemäße TCO-Schicht auf einer Glasoberfläche oder einer Kunststoffoberfläche, insbesondere einem Kunststofffilm aufgebracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erfindungsgemäße TCO-Schicht auf eine Floatglasoberfläche aufgebracht.

**[0027]** Erfindungsgemäß kann es vorgesehen sein, dass auf die abgeschiedenen TCO-Schichten weitere funktionelle Schichten, wie beispielsweise Halbleiterschichten aufgebracht werden. Dies kann insbesondere für die Anwendung der erfindungsgemäßen Bereiche in der Herstellung von Photovoltaikzellen, Flüssigkristallanzeigen, oder lichtemittierenden Dioden gelten.

**[0028]** Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe der Erfindung durch Verfahren zur Abscheidung einer leitfähigen transparenten Oxidschicht auf einer Sub-

stratoberfläche gelöst, welches mindestens die Verfahrensschritte aufweist:

- Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einer Beschichtungslösung aufweisend wenigstens zwei gelöste oder dispergierte Materialien welche im abgeschiedenen Zustand Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität ausbilden; oder

- Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einer ersten Beschichtungslösung wenigstens aufweisend ein gelöstes oder dispergiertes Material zur Abscheidung einer ersten TCO-Schicht;

- Kontaktieren der abgeschiedenen ersten TCO-Schicht mit einer zweiten Beschichtungslösung wenigstens aufweisend ein gelöstes oder dispergiertes Material zur Abscheidung einer zweiten TCO-Schicht mit einer von der Ladungsträgermobilität der ersten TCO-Schicht verschiedenen Ladungsträgermobilität.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit auf einfache Weise die Abscheidung leitfähiger transparenter Oxidschichten auf einer Substratoberfläche welche innerhalb der Oxidschicht Gradienten der Ladungsträgermobilität aufweisen.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Substratoberfläche mit den Beschichtungslösungen mittels Tauchen, Sprühen, Drucktechnik oder Schlitzgießen in Kontakt gebracht. Die erlaubt großtechnische Umsetzung des Verfahrens unter Ausnutzung bereits etablierter Aufbringungs- bzw. Kontaktierungstechniken. Darüber hinaus sind die genannten Techniken insbesondere zur großflächigen Kontaktierung von Substratoberflächen mit Beschichtungslösungen geeignet, so dass in einfacher Weise kostengünstig große Flächendurchsätze bei der Beschichtung von Substratoberflächen mit TCO-Schichten erreicht werden können. Dies stellt weitere Vorteile gegenüber den üblichen Vakuumbeschichtungsverfahren dar.

**[0031]** Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden wenigstens ein gelöstes oder dispergiertes Material enthaltenden Beschichtungslösungen kann es sich um wässrige Lösungen oder Lösungen in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln handeln. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei der eingesetzten Beschichtungslösungen um wässrige und/oder alkoholische Lösungen, wobei als alkoholische Lösungen im Sinne der Erfindung solche Lösungen zu verstehen sind, welche als Lösungsmittel einen verzweigten oder unverzweigten Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten.

**[0032]** In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in der Beschichtungslösung gelösten oder dispergierten Materiali-

en (Salze und/oder Nanokolloide bzw. Nanopartikel) derart ausgewählt, dass in der abgeschiedenen TCO-Schicht Bereiche mit einer hohen Ladungsträgermobilität  $\geq 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise  $\geq 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , noch bevorzugter  $\geq 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und dazu benachbarte Bereiche mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität  $< 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise  $< 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , noch bevorzugter  $< 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ausgebildet werden.

**[0033]** In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welchem die Substratoberfläche mit einer Beschichtungslösung aufweisend wenigstens zwei gelöste oder dispergierte Materialien welche im abgeschiedenen Zustand Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität ausbilden, kontaktiert wird, sind die gelösten oder dispergierten Materialien eine Kombination, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metalleionen und Nanokolloiden, unterschiedlich artigen oder unterschiedlich dotierten Nanokolloide, Metalleionen und kristallinen Nanopartikeln, sowie Nanokolloiden und kristallinen Nanopartikeln.

**[0034]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels sowie einer Figur näher erläutert.

**[0035]** [Fig. 1](#) zeigt eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen TCO-Schicht am Beispiel von TCO-Nanopartikeln bzw. -Inseln in einer TCO-Matrix.

**[0036]** Die in [Fig. 1](#) gezeigte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen TCO-Schicht **2** ist auf einem Flachglassubstrat **1** aufgebracht. Hierzu wurde auf das Flachglassubstrat **1** eine wässrige Beschichtungslösung aufgetragen, welche in gelöster bzw. dispergierter Form ein Material **3** mit einer Ladungsträgermobilität  $\geq 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sowie ein Material **4** mit einer Ladungsträgermobilität  $< 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  enthielt. Nach dem Trocknen bildete sich so eine TCO-Schicht **2** mit einer dreidimensionalen Verteilung von Materialien unterschiedlicher Ladungsträgermobilität aus. Hierdurch wird eine dreidimensionale Elektrendiffusion innerhalb der TCO-Schicht **2** ermöglicht, wodurch sich der spezifische Widerstand der TCO-Schicht **2** reduziert. Auf die so ausgebildete TCO-Schicht **2** wurde eine weitere Schicht **5** aufgebracht, welche zur Anpassung der TCO-Schicht **2** an eine nachfolgend aufzubringende funktionale Schicht, wie z.B. eine Halbleiterschicht zur Ausbildung einer Photovoltaikzelle oder eine Barrierschicht, dient.

Beispiel 1:

**[0037]** Durch die Kontaktierung einer Glasscheibe mit einer alkoholischen Lösung welche als gelöste Metallsalze Aluminiumnitrat und Zinkacetat und organische Komplexbildner, wie Acetylaceton und Ethanolamin enthält, kann Aluminium dotiertes Zinkoxid mit z.B. 2 At.-% Aluminium bei einer Sintertempe-

ratur von  $450^\circ\text{C}$  als kristallines, Aluminium dotiertes Zinkoxidschicht auf der Glasscheibe abgeschieden werden. Auf die so abgeschiedene Schicht wird eine weitere Aluminium dotierte Zinkoxidschicht abgeschieden. Die erste Schicht ist porös und ein erneutes Beschichten wird deshalb die Porosität der bereits vorliegenden Beschichtung infiltrieren. Es wird so eine räumliche Durchmischung der aufgetragenen Schichten im Sinne der räumlichen modulierten Dotierung der Erfindung erreicht. Die Schichten können über die Beschichtungslösung variierte Dotiermengen an Aluminium enthalten (z.B. 1 At.-% und 2 At.-% im Wechsel). Auch hierbei bezieht sich At.-% auf das Verhältnis von  $n(\text{Dotand})$  zu  $n(\text{Kation im Oxid})$ .

Beispiel 2:

**[0038]** Eine Glasscheibe wie in Beispiel 1 beschichtet, wobei anstatt eines Dotiergradient nun ein Materialgradient in der Schicht erzeugt wird. Hierzu wird auf eine Glasscheibe oder einer bereits hergestellten TCO-Schicht mit einer alkoholischen Lösung welche gelöste Metallsalze Indiumnitrat, Galliumnitrat und Zinkacetat und organische Komplexbildner, wie Acetylaceton und Ethanolamin enthält, ein amorphes, mit Gallium dotiertes oder undotiertes Indiumzinkoxid bei einer Sintertemperatur von  $450^\circ\text{C}$  als amorphe TCO-Schicht abgeschieden. Die TCO-Schichten aus Aluminium dotiertem Zinkoxid und Indiumzinkoxid sind porös und ein erneutes Beschichten dieser TCO-Schichten infiltriert deshalb jeweils die Porosität der bereits vorliegenden Beschichtung. Es wird so eine räumliche Durchmischung aus dotiertem Zinkoxid und dotiertem oder undotiertem Indiumzinkoxid erreicht. Die Schichtmaterialien können in ihren Austrittsarbeiten und Dotiermengen so gewählt werden, dass eine möglichst große Ladungsträgerdiffusion in eine Schicht mit möglichst großer elektrische Beweglichkeit im Sinne der modulierten Dotierung realisiert werden kann.

Beispiel 3:

**[0039]** Eine Glasscheibe wie in Beispiel 1 beschichtet, wobei, stabilisierte Nanokolloide oder Nanopartikel mit höherer Dotierung oder aus einem anderen Material, wie z.B. Indiumoxid, Indiumzinkoxid oder Zinkzinnoxid zusätzlich in der Lösung enthalten sind. Es kann so Aluminium dotiertes Zinkoxid mit z.B. 2 At.-% Aluminium bei einer Sintertemperatur von  $450^\circ\text{C}$  als kristallines, Aluminium dotiertes Zinkoxid mit integrierten Indiumoxid-, Indiumzinkoxid- oder Zinkzinnoxidinseln als TCO-Schicht abgeschieden werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102006002430 A1 [[0010](#)]

### Patentansprüche

1. Aus einer Beschichtungslösung auf einer Substratoberfläche (1) abgeschiedene transparente leitfähige Oxidschicht (2), **dadurch gekennzeichnet**, dass die TCO-Schicht (2) Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgermobilität (3; 4) aufweist.

2. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß Anspruch 1, wobei diese Bereiche mit einer hohen Ladungsträgermobilität  $\geq 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (3) und dazu benachbarte Bereiche mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität  $< 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (4) aufweist.

3. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gradient der Ladungsträgermobilität zwischen den Bereichen der TCO-Schicht mit einer hohen Ladungsträgermobilität (3) und den Bereichen mit einer niedrigen Ladungsträgermobilität (4) wenigstens  $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , vorzugsweise wenigstens  $1,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und noch bevorzugter wenigstens  $2,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beträgt.

4. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese Bereiche (3; 4) mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten aufweist, insbesondere eine größere Austrittsarbeit für den Bereich hoher Ladungsträgermobilität.

5. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil der Bereiche mit einer hohen Ladungsträgermobilität (3) in der TCO-Schicht zwischen 20 Vol.-% und 80 Vol.-% liegt.

6. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese zumindest teilweise aus wenigstens einem dotierten oder undotierten kristallinen Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indiumoxid, Zinnoxid und Zinkoxid besteht.

7. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese amorphe Mischoxide aufweist.

8. Transparente leitfähige Oxidschicht (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese kristalline Nanopartikel aufweist.

9. Verfahren zur Abscheidung einer leitfähigen transparenten Oxidschicht (2) auf einer Substratoberfläche (1), mindestens aufweisend die Verfahrensschritte:

– Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche (1) mit einer Beschichtungslösung aufweisend wenigstens zwei gelöste oder dispergierte Materialien welche im abgeschiedenen Zustand Bereiche (3; 4) unterschiedlicher Ladungsträgermobilität ausbilden; oder

– Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche (1) mit einer ersten Beschichtungslösung wenigstens aufweisend ein gelöstes oder dispergiertes Materialien zur Abscheidung einer ersten TCO-Schicht;

– Kontaktieren der abgeschiedenen ersten TCO-Schicht mit einer zweiten Beschichtungslösung wenigstens aufweisend ein gelöstes oder dispergiertes Materialien zur Abscheidung einer zweiten TCO-Schicht mit einer von der Ladungsträgermobilität der ersten TCO-Schicht verschiedenen Ladungsträgermobilität.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei die gelösten oder dispergierten Materialien ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Metallionen, Nanokolloide, kristalline Nanopartikel, kristalline Metalloxide und amorphe Mischoxide.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei die Substratoberfläche mit den Beschichtungslösungen mittels Tauchen, Sprühen, Drucktechnik oder Schlitzgießen in Kontakt gebracht wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

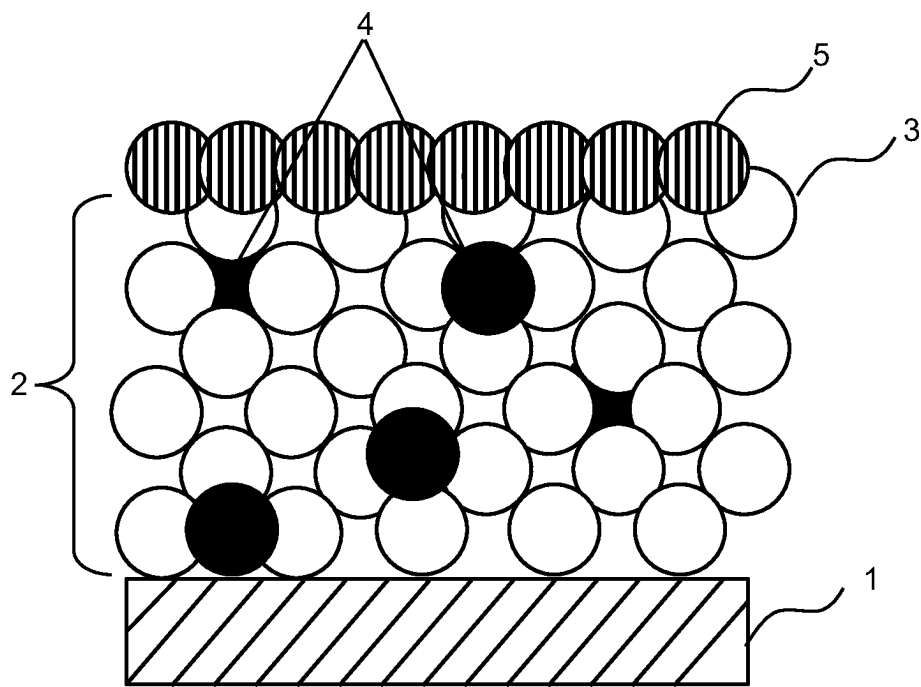


FIG. 1