



(10) **DE 10 2009 030 476 B4** 2011.11.10

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 030 476.2**
(22) Anmeldetag: **24.06.2009**
(43) Offenlegungstag: **05.01.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **10.11.2011**

(51) Int Cl.: **H01L 21/368** (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 51/48 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Universität Bremen, 28359, Bremen, DE

(74) Vertreter:
zacco Dr. Peters und Partner, 28359, Bremen, DE

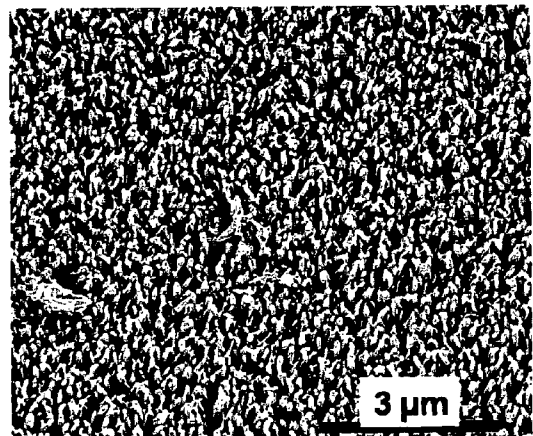
(72) Erfinder:
**Voß, Tobias, PD Dr., 28359, Bremen, DE; Dev,
Apurba, Dr., 28359, Bremen, DE; Richters, Jan-
Peter, 28215, Bremen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 2005 / 0 009 224 A1
WO 2005/ 062 785 A2
WO 2006/ 113 345 A2
WO 2008/ 140 611 A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer p-leitenden Schicht für ein Halbleiterbauelement, Verfahren zum Überführen einer p-leitenden Nanodrahtschicht und Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelementes**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer p-leitenden Schicht für ein Halbleiterbauelement, bei dem auf eine Keimschicht aus ZnO eine Nanodrahtschicht (12, 13) aus Zinkoxid (ZnO) mittels Aufwachsen aus einer Lösung bei einer erhöhten Temperatur erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die erhöhte Temperatur beim Aufwachsen zum Erzeugen einer p-leitenden Nanodrahtschicht (12) aus Zinkoxid (ZnO) über 100°C beträgt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer p-leitenden Schicht für ein Halbleiterbauelement, bei dem auf eine Keimschicht aus ZnO eine Nanodrahtschicht aus Zinkoxid (ZnO) mittels Aufwachsen aus einer Lösung bei einer erhöhten Temperatur erzeugt wird.

[0002] Aus der US 2005/0009224 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine n-leitende Nanodrahtschicht aus Zinkoxid auf einem Substrat bei einer Temperatur zwischen 60°C und 95°C aufgewachsen wird.

[0003] Der WO 2005/062785 A2 ist die Herstellung von ZnO Nanodrähten aus einer wässrigen Lösung, die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und KOH enthält, bei einer erhöhten Temperatur und erhöhtem Druck zu entnehmen. Die erhaltenen ZnO Nanodrähte werden zur Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt.

[0004] Aus der WO 2008/140611 A2 und der WO 2006/113345 A2 ist jeweils der Aufbau von Halbleiterbauelementen aus p- und n-dotierten ZnO-Schichten sowie die Verwendung als Licht emittierende Dioden bekannt. Die Verwendung eines Nanodrahtes wird beispielsweise in der WO 2006/130359 A2 beschrieben.

[0005] Für die technische Realisierung optoelektronischer Bauelemente auf Halbleiterbasis werden in der Regel pn-Übergänge benötigt. Dazu wird ein Bereich des verwendeten Halbleiters mit einem Element dotiert, welches unter Betriebsbedingungen zusätzliche Elektronen bereitstellt, die sich an der Leitfähigkeit beteiligen (n-Dotierung). Für die Dotierung der anderen Hälfte wird ein Element verwendet, welches eine Elektronenlücke, ein sogenanntes Loch erzeugt, dass ebenfalls die Leitfähigkeit des Materials deutlich erhöht (p-Dotierung). Der Übergangsbereich, in dem p- und n-dotiertes Material aneinander grenzen, wird als pn-Übergang bezeichnet. Er ist der aktive Bereich von Leuchtdioden und Halbleiterlasern, in dem Licht durch Rekombination von Elektronen und Löchern erzeugt wird. In Solarzellen und Fotodetektoren wird im umgekehrten Prozess durch die Absorption von Photonen im Bereich des pn-Übergangs ein elektrisches Signal beziehungsweise elektrische Energie erzeugt.

[0006] Der Verbindungshalbleiter Zinkoxid ist ein sehr viel versprechendes Material, das im Bereich der Blau-UV-Optoelektronik eingesetzt werden kann. Beispielsweise die DE 102 11 531 A1 beschreibt eine LED und deren Herstellung. Der Verbindungshalbleiter Zinkoxid ist fast im gesamten sichtbaren Spektralbereich transparent und kann zur Erzeugung beziehungsweise Detektion von Photonen mit einer Wellenlänge kleiner als 400 nm (je nach Temperatur und Zusammensetzung) eingesetzt werden. Zinkoxid

ist in vielerlei Hinsicht vergleichbar mit dem etablierten Material Galliumnitrid, weist aber sowohl technologische als auch physikalische Unterschiede auf: Es lässt sich sehr einfach, kostengünstig und umweltverträglich herstellen, sowohl die Ausgangsstoffe als auch das Material selbst sind in Regel ungiftig und es besitzt eine große Exzitonenbindungsenergie, welche eine effiziente Licht-Materie-Wechselwirkung in Zinkoxid zur Folge hat. Die Herstellung von stabilem und technologisch relevantem p-dotiertem Zinkoxid ist bislang ein ungelöstes Problem. In den letzten Jahren gab es immer wieder Veröffentlichungen, denen zufolge einzelne Gruppen teilweise in sehr komplexen Herstellungsprozessen die p-Dotierung von Zinkoxid gelungen ist, z. B. Xiang et. Al., NANO LEITERS 2007, Vol. 7, No. 2, 323–328. Allerdings konnte das Problem bislang nicht so befriedigend gelöst werden, dass optoelektronische Bauelemente aus Zinkoxid hergestellt und kommerziell vertrieben werden könnten.

[0007] Es gibt alternative Ansätze, in denen n-Zinkoxid mit p-leitfähigen organischen Polymeren beschichtet wird. Die auf diese Weise erzeugten pn-Übergänge sind seit längerem bekannt und ihre Funktionsweise als Lichtquellen und (mit geeigneten Zusätzen) Solarzellen ist in der Literatur dokumentiert. Das große Problem dieser Technologie ist allerdings die sehr begrenzte Lebensdauer der Bauelemente, da unter Betriebsbedingungen die organischen Polymere in der Regel auf einer Zeitskala von Minuten bis Stunden signifikant degradieren und somit sehr schnell technologisch unbrauchbar werden. Es besteht somit der Bedarf an einem einfachen, kostengünstigen und skalierbaren Verfahren zur nasschemischen Herstellung eines Zinkoxid-Nanodraht-Dioden-Arrays, welches die notwendigen Eigenschaften besitzt, um daraus stabile und effiziente optoelektronische Bauelemente zu entwickeln. Anwendungen liegen im Bereich der UV- und Weisslichterzeugung sowie in der UV-Licht-Detektion und (wieder mit geeigneten Zusätzen) in der Fotovoltaik. Das System Zinkoxid als Basis für ein Halbleiterbauelement ist deshalb neben der Ungiftigkeit auch darum von Bedeutung, weil es eine breite Bandlücke aufweist und somit eine Emission von Licht bis hin zu einer Wellenlänge von etwa 400 nm ermöglicht. Zinkoxid weist eine starke Coulombwechselwirkung auf, weshalb die delokalisierten Elektronen/Lochpaare gut korreliert sind und effizient strahlend rekombinieren können. Es ist ein breites Emissionsspektrum möglich was für die Erzeugung von weissem Licht vorteilhaft ist. Außerdem ist Zinkoxid ungiftig, was für die Herstellung wie auch für die Entsorgung und das Recycling große Vorteile bietet.

[0008] Das der Erfindung zugrunde liegende Problem ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich p-leitende Schichten für ein Halbleiterbauelement herstellen lassen.

[0009] Das Problem wird mit einem Verfahren der eingangsgenannten Art gelöst, bei dem die erhöhte Temperatur beim Aufwachsen zum Erzeugen einer p-leitenden Nanodrahtschicht aus Zinkoxid über 100°C beträgt.

[0010] Es hat sich gezeigt, dass beim Aufwachsen aus einer Lösung bei einem an sich bekannten System durch Erhöhen der Temperatur Nanodrahtschichten erzeugt werden können, die eine p-leitende Charakteristik aufweisen. Dieses Ergebnis ist überraschend und liefert reproduzierbar und mit hoher Qualität p-leitende Nanodrahtschichten.

[0011] Eine Weiterbildung der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die erhöhte Temperatur beim Aufwachsen über 150°C, bevorzugt über 200° und insbesondere 200°C beträgt. Bei diesen hohen Temperaturen lassen sich Nanodrahtschichten mit p-leitender Charakteristik in hoher Güte erzeugen. Vorzugsweise sollte das Aufwachsen bei der erhöhten Temperatur bei erhöhtem Druck, vorzugsweise in einem Druckbehälter, insbesondere bei 14,5 bar erfolgen. Bei hohen Temperaturen besteht die Gefahr, dass das Lösungsmittel zu sieden beginnt. Dieses Sieden könnte sich nachteilig auf die Ausbildung der Nanodrahtschichten auswirken. Mit Verwendung des Druckbehälters lässt sich jedoch auf einfache Weise das Sieden verhindern, da der Druck in dem Druckbehälter beim Erhöhen der Temperatur jeweils nur soweit ansteigt, dass die Lösung gerade noch nicht siedet. Auf diese Weise ließen sich gute Ergebnisse erzielen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Lösung eine wässrige Lösung von Zinknitrat und Kaliumhydroxid ist, insbesondere 0,5 mol Zinknitrat auf 10 ml Wasser und 4 mol Kaliumhydroxid auf 10 ml Wasser. Durch Verwendung dieser wässrigen Lösung ließ sich mittels Aufwachsen bei erhöhter Temperatur eine p-leitende Nanodrahtschicht auf der Keimschicht erzeugen.

[0012] Es ist aber auch möglich, die Nanodrahtschicht zum Erzeugen und Verbessern einer n-Leitfähigkeit unter einer mindestens einen Anteil Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre auszuheizen, insbesondere bei 400°C, vorzugsweise 60 Minuten. Auf diese Weise kann eine vormals p-leitende Nanodrahtschicht in eine n-leitende Nanodrahtschicht überführt werden. Es hat sich außerdem gezeigt, dass die Überführung einer p-leitenden Nanodrahtschicht in eine n-leitende Nanodrahtschicht und umgekehrt sequenziell beliebig aufeinanderfolgend möglich ist, ohne dass sich die Qualität der Nanodrahtschichten messbar verschlechtert. So kann die jeweilige Schicht für ein Halbleiterbauelement bei Bedarf entsprechend eingestellt werden.

[0013] Bei einer Ausführungsform der Erfindung haben die Zinkoxidnanodrähte der Nanodrahtschicht ei-

ne Länge von 1 bis 5 Mikrometern und eine Dicke von weniger als 150 Nanometer, vorzugsweise weniger als 100 Nanometer, mehr bevorzugt weniger als 70 Nanometer und insbesondere von 60 bis 70 Nanometer. Bei der genannten Charakteristik der Nanodrähte der Nanodrahtschicht lassen sich besonders gute Halbleiterschichten erzeugen.

[0014] Eine Weiterbildung der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Keimschicht eine geschlossene Schicht von Nanokristallen aus Zinkoxid aufweist. Eine derartige Keimschicht aus einer geschlossenen Schicht von Nanokristallen bietet gute Startbedingungen zum Aufwachsen von Nanodrähten. Es ist außerdem von Vorteil, wenn zum Herstellen der Keimschicht eine Lösung aus Zinkacetat, Ethanol und Diethanolamin auf ein Trägermaterial, insbesondere mittels Tauchen aufgebracht wird, und wenn anschließend das Trägermaterial, insbesondere in einem Ofen, ausgeheizt wird, vorzugsweise für 30 Minuten, insbesondere bei 550°C. Eine gute Keimschicht lässt sich beispielsweise bei Verwendung einer Lösung aus 4,377 mmol Zinkacetat-Hexahydrat und 2,85 mmol Diethanolamin in 13,07 ml Ethanol erzielen.

[0015] Es ist außerdem von Vorteil, wenn als Trägermaterial für die Keimschicht ein elektrisch leitendes oder leitfähig beschichtetes Trägermaterial, vorzugsweise leitendes oder leitfähig beschichtetes Glas, insbesondere Fluordotiertes Transparentes Oxid FTO oder Indiumdotiertes Transparentes Oxid ITO, vorzugsweise InSnO oder eine hoch chlordotierte Zinkoxidschicht als leitfähige Schicht, oder eine Metallfolie verwendet wird, und wenn das Trägermaterial vorzugsweise optisch transparent ist. Die Verwendung eines optisch transparenten Trägermaterials ermöglicht die Wechselwirkung der Nanodrahtschicht mit Licht auch im fertigen Halbleiterbauelement. Glas als Trägermaterial hat dabei die Vorteile, dass es einerseits transparent und andererseits stabil ist, gleichzeitig aber ein gutes Aufwachsen der Keimschicht und der Nanodrahtschicht ermöglicht. Ein gutes Glasmaterial ist beispielsweise das Glas TCO10-10 von Solaronix SA.

[0016] Ein Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelementes ergibt sich dann, wenn eine erfindungsgemäße p-leitende ZnO Nanodrahtschicht mit einer n-leitenden Schicht flächig elektrisch verbunden wird. Auf diese Weise lässt sich eine Diode herstellen. Dies kann beispielsweise dadurch erzeugt werden, dass die p-leitende Nanodrahtschicht kraftschlüssig mit der n-leitenden Schicht flächig elektrisch verbunden wird, insbesondere mittels Aneinanderpressen. Da insbesondere bei Zinkoxid eine chemische Veränderung der Nanodrahtschicht nicht mehr zu befürchten ist, ist eine elektrische Verbindung beispielsweise durch einfaches Aneinanderpressen möglich. Um hier jedoch ein Eindringen von

Flüssigkeit in den Zwischenraum der beiden Schichten zu verhindern, sollten die Längskanten versiegelt werden. Es ist aber auch möglich, dass die p-leitende Nanodrahtschicht materialschlüssig mit der n-leitenden Schicht flächig elektrisch verbunden wird, wobei vorzugsweise die n-leitende Schicht auf der p-leitenden Nanodrahtschicht erzeugt wird, insbesondere in einer Core-Shell-Struktur. Auf diese Weise lässt sich durch Aufwachsen der n-leitenden Schicht auf der p-leitenden Nanodrahtschicht eine besonders große Kontaktfläche zwischen den beiden Schichten erzeugen, so dass eine besonders effiziente Diode erzeugt werden kann.

[0017] Bei einer Weiterbildung der Erfindung wird eine n-leitende Schicht als n-leitende ZnO Nanodrahtschicht bei einer Temperatur unter 100°C erzeugt. Auf diese Weise kann unter Verwendung des gleichen Ausgangsmaterials Zinkoxid für beide Schichten einmal eine p-leitende Schicht und einmal eine n-leitende Schicht erzeugt werden. Für die Herstellung und das Recycling ist ein solches Halbleiterbauelement besonders einfach. Es ist aber auch möglich, dass die n-leitende Schicht eine Nanodrahtschicht ist, die unter einer mindestens einen Anteil Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre ausgeheizt wird. So lässt sich eine n-leitende Charakteristik erzeugen. Andererseits kann als n-leitende Schicht aber auch eine Polymerschicht oder ein organischer Farbstoff verwendet werden. Darüber hinaus ist es ebenfalls möglich, dass die n-leitende Schicht mittels chemischer Elektrodeposition hergestellt wird, insbesondere unter Verwendung einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid und Kaliumchlorid, in die eine Keimschicht eingebracht wird.

[0018] Eine andere Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen der p-leitenden Nanodrahtschicht und der n-leitenden Schicht eine Licht absorbierende Zwischenschicht angeordnet wird. Die Zwischenschicht kann eine Polymerschicht oder ein organischer Farbstoff sein. Diese Zwischenschicht kann zum Einstellen der Stahlungs- oder Absorptionscharakteristik dienen. Es ist aber auch möglich, dass die Zwischenschicht als Farbstoff dient oder selektiv auf Partikel oder Atome wirkt. In diesem Fall wird eine Ausbildung als Sensor ermöglicht.

[0019] Ein Halbleiterbauelement mit mindestens einer Nanodrahtschicht, die nach dem Verfahren mit den Erfindungsmerkmalen hergestellt worden ist, kann einfach und kostengünstig hergestellt werden. Insbesondere wird die Verwendung von Zinkoxid als Halbleitermaterial auch für breitemittierende Leuchtdioden ermöglicht.

[0020] Eine p-leitende Zinkoxidnanodrahtschicht und eine n-Zinkoxidnanodrahtschicht können vorgesehen sein, die flächig elektrisch miteinander ver-

bunden sind. Hierdurch lässt sich einerseits die verhältnismäßig breite Bandlücke von Zinkoxid für optische Anwendungen vorteilhaft nutzen. Andererseits sind Gesundheitsgefährdungen bei der Herstellung wie beim Recycling praktisch ausgeschlossen.

[0021] Ein solches Halbleiterbauelement kann als Sensor, insbesondere Gassensor, als Detektor, insbesondere Fotodetektor, als Fotozelle, Solarzelle, Diode oder als Leuchtdiode verwendet werden. In all diesen und weiteren Bereichen lässt sich ein Halbleiterbauelement einsetzen. Von besonderem Vorteil ist dabei eine kostengünstige und einfache Produktion sowie eine geringe Gefahr hinsichtlich der Gesundheit von Anwendern und Herstellern wie auch in Bezug auf die Kontamination der Umgebung.

[0022] Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

[0023] Fig. 1 eine Aufnahme einer Zinkoxidnanodrahtschicht mit einem Rasterelektronenmikroskop,

[0024] Fig. 2 eine Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinien von drei Zinkoxidnanodrahtschichten,

[0025] Fig. 3 die Strom-Spannungs-Kennlinien von drei Zinkoxidnanodrahtschichten mit verschiedener Leitfähigkeitcharakteristik in logarithmischer Auftragung,

[0026] Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Diodenaufbaus mit zwei Zinkoxidnanodrahtschichten mit den Erfindungsmerkmalen,

[0027] Fig. 5 eine Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Zinkoxidnanodrahtschichtdiode, und

[0028] Fig. 6 eine Darstellung des Emissionsspektrums der Zinkoxidnanodrahtschichtdiode.

[0029] Fig. 1 zeigt die Wiedergabe einer Aufnahme der Oberfläche einer Nanodrahtschicht mit einem Rasterelektronenmikroskop. Zur Herstellung der wiedergegebenen Schicht wurde ein elektrisch leitfähiges, transparentes Substrat, im vorliegenden Fall das Glas TCO10-10 der Solaronix SA, zunächst mit einer Keimschicht versehen. Im Einzelnen diente als Keimschicht eine geschlossene Schicht von Zinkoxidnanokristallen, die folgendermaßen hergestellt wurde: Zunächst wurde eine Lösung aus Zinkacetat, Ethanol und Diethanolamin hergestellt. Dazu wurde im Einzelnen eine Menge von 4,377 mmol Zinkacetat-Hexahydrat und 2,85 mmol Diethanolamin in 13,07 ml Ethanol gelöst. In diese Lösung wurde ein mit einer leitfähigen Beschichtung versehenes Glassubstrat getaucht. Dieses mit der Lösung überzogene

Glassubstrat wurde sodann in einem Ofen ausgeheizt. Im vorliegenden Fall erfolgte das Ausheizen über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von etwa 550°C. Auf diese Weise wurde eine geschlossene Schicht von Zinkoxidnanokristalliten erzeugt, welche als Keime für das anschließende Wachstum dienen.

[0030] Anschließend wurde eine Nanodrahtschicht auf der vorhergehend hergestellten Keimschicht hergestellt. Dazu wurde zunächst eine wässrige Lösung aus Zinknitrat (0,5 mol/10 ml) und Kaliumhydroxid (4 mol/10 ml) hergestellt und mit dem Substrat mit der Keimschicht in einen Druckbehälter gegeben und auf 200°C geheizt. Mit diesem Prozess wachsen Zinkoxidnanodrahte auf den Keimkristallen auf. Mit dem Rasterelektronenmikroskop ergibt sich das Bild von [Fig. 1](#).

[0031] Wie sich der Figur entnehmen lässt, haben die Nanodrähte typischer Weise einen Durchmesser von unter 100 Nanometern, im Einzelnen von 60 bis 70 Nanometern und eine Länge von 1–5 Mikrometern.

[0032] Die auf diese Weise erzeugten Zinkoxidnanodrähte wurden anschließend hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert, indem ein Silberkontakt auf die Oberfläche der Nanodrahtschicht aufgebracht und die Strom-Spannungs-Charakteristik zwischen diesem Silberkontakt und der Oberfläche des leitfähigen Glassubstrates gemessen wurde.

[0033] [Fig. 2](#) zeigt eine Wiedergabe der elektrischen Kennlinien dreier Nanodrahtschichten, in der Figur bezeichnet mit Probe 1 bis 3. Aufgetragen ist auf der X-Achse die angelegte Spannung und auf der Y-Achse der gemessene Strom. Wie sich der Figur entnehmen lässt, zeigen die Proben bei positiven Spannungen keinen oder nur einen geringen Strom, während die Proben bei negativen Spannungen einen starken negativen Strom zeigen. Dieses Verhalten entspricht einem p-dotierten Halbleiter. Es ließ sich dabei zeigen, dass dieses Verhalten über einen längeren Zeitraum bis hin zu mehreren Monaten keine Änderungen zeigte.

[0034] Es ließ sich weiterhin beobachten, dass dieses Verhalten entsprechend einer p-Leitfähigkeit weiter verbessert werden konnte, wenn das beschichtete Substrat einem Argon-Plasma ausgesetzt wurde. Das Ausheizen des Substrates mit der Nanodrahtschicht unter einer Sauerstoffatmosphäre hingegen änderte die Strom-Spannungs-Kennlinie auf das Verhalten, welches man von einem n-dotierten Halbleiter erwarten würde. Unter Sauerstoffatmosphäre ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass die Gasatmosphäre über der Probe mindestens einen geringen Anteil an Sauerstoff aufwies. Im Einzelnen wurde dieses Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre bei ca.

400°C für eine Stunde durchgeführt. Durch anschließende Behandlung mit dem Argon-Plasma konnte das Verhalten entsprechend einem p-dotierten Halbleiter wiederhergestellt werden. Auf diese Weise waren mehrere Zyklen mit Wechsel von p-Leitung zu n-Leitung möglich. Durch Argon-Plasma-Behandlung (führt zur Charakteristik entsprechend p-Leitfähigkeit) und Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre (führt zur Charakteristik entsprechend n-Leitfähigkeit) ist somit die Strom-Spannungs-Charakteristik der Zinkoxidnanodrahtschichten reversibel einstellbar.

[0035] [Fig. 3](#) zeigt eine Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinien von drei unterschiedlich behandelten Zinkoxidnanodrahtschichten. Aufgetragen ist auf der X-Achse die angelegte Spannung und auf der Y-Achse der daraus resultierende Strom. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass die Auftragung des Stroms auf der Y-Achse logarithmisch erfolgt, wobei nur der Betrag des Stromes und nicht auch dessen Vorzeichen berücksichtigt wird. Punktiert dargestellt ist in der Figur eine Zinkoxidnanodrahtschicht, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt aber nicht weiter behandelt worden ist. Mit einer durchgezogenen Linie ist eine mittels eines Argon-Plasmas behandelte Zinkoxidnanodrahtschicht beschrieben. Mit einer unterbrochenen Linie wiederum ist das Verhalten einer unter Sauerstoffatmosphäre ausgeheizten Zinkoxidnanodrahtschicht dargestellt. Wie sich der Figur entnehmen lässt, zeigt die mit dem Argon-Plasma behandelte Zinkoxidnanodrahtschicht im Wesentlichen das Gleiche Verhalten wie die unbehandelte Zinkoxidnanodrahtschicht. Davon abweichend ist das Verhalten der in Sauerstoffatmosphäre ausgeheizten Zinkoxidnanodrahtschicht.

[0036] [Fig. 4](#) zeigt eine schematische Darstellung eines Halbleiterbauelementes **10**, das aus zwei Nanodrahtschichten besteht. Wie sich der Figur entnehmen lässt, hat das Halbleiterbauelement **10** bei dem es sich in der Figur um eine Diode **10** handelt, zwei Substrate **11**, die auf den einander zugewandten Seiten jeweils eine p-ZnO-Nanodrahtschicht **12** und eine n-ZnO-Nanodrahtschicht **13** aufweisen. Die p-ZnO-Nanodrahtschicht **12** und die n-ZnO-Nanodrahtschicht **13** sind in der vorstehend beschriebenen Art hergestellt worden und kommen bei der gezeigten Anordnung aufeinander zu liegen. In einem mittleren Bereich der Substrate **11**, bei denen es sich um leitende Glassubstrate, insbesondere TCO10-10 Glas von Solaronix SA handelt, ist eine Klammer **14** angeordnet. Die Klammer **14** dient zum flächigen elektrischen Verbinden der Schichten **12**, **13** mittels Aneinanderdrücken. Die Substrate **11** sind mittels Anschlussklemmen **15**, sogenannter Krokodilklemmen, randseitig jeweils kontaktiert, wie sich der Figur entnehmen lässt. Im Einzelnen ragt in der Figur das obere Substrat **11** nach rechts über das untere Substrat **11** über und ist in diesem Bereich nicht mit der p-ZnO-Nanodrahtschicht **12** versehen. In diesem Bereich ist

die Krokodilklemme **15** auf das leitfähige Substrat **11** aufgeklemt. Auf gleiche Weise steht in der Figur das untere Substrat **11** nach links über das obere Substrat **11** über und ist dort nicht mit der n-ZnO-Nanodrahtschicht **13** versehen, auf diesem Bereich ist ebenfalls die Klemme **15** aufgeklemt.

[0037] Auf diese Weise wird die Diode **10** gebildet, indem die p-ZnO-Nanodrahtschicht auf die n-ZnO-Nanodrahtschicht gedrückt wird, während die beiden Schichten jeweils mit einer Anschlussklemme **15** elektrisch über die jeweiligen Substrate **11** verbunden sind. Bei der p-ZnO-Nanodrahtschicht **12** handelt es sich um eine solche, die bei einer Temperatur von 200°C hergestellt worden ist oder die nachträglich mit Argon-Plasma behandelt worden ist. Bei der n-ZnO-Nanodrahtschicht **13** handelt es sich um eine solche, die bei einer niedrigeren Temperatur, beispielsweise unterhalb von 100°C, hergestellt worden ist oder die nachträglich unter Sauerstoffatmosphäre ausgeheizt worden ist. Alternativ kann die n-ZnO-Nanodrahtschicht **13** auch durch Elektrodepositionen hergestellt worden sein. Hierzu wird eine wässrige Lösung von Zinkchlorid und Kaliumchlorid verwendet.

[0038] Fig. 5 zeigt eine Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinie des Halbleiterbauelementes **10**. Aufgetragen ist auf der X-Achse die Spannung in Volt und auf der Y-Achse der Strom in Milliampere. Wie sich der Figur entnehmen lässt, steigt der Strom mit ansteigender positiver Spannung an, während er bei größeren Absolutwerten mit negativen Vorzeichen zunächst auf etwa 0 bleibt. Erst bei großen negativen Spannungswerten beginnt ein Strom in umgekehrter Richtung zu fließen. Dieses Verhalten entspricht dem einer Diode.

[0039] Fig. 6 zeigt eine Auftragung des mittels der Diode emittierten Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Aufgetragen ist die gemessene Lichtintensität in willkürlichen Einheiten auf der Y-Achse gegen die Wellenlänge in Nanometern auf der X-Achse. Wie sich der Figur entnehmen lässt, zeigt die Diode **10** ein im Wesentlichen kontinuierliches Spektrum in nahezu dem gesamten Bereich sichtbaren Lichtes. Aufgenommen wurde dieses Spektrum bei einer Spannung von 20 Volt und einem Strom von 150 Milliampere. Das beobachtete Leuchten besitzt eine rötlich/orange Färbung. Die Emission war über mehrere Minuten stabil zu beobachten.

[0040] Auf die beschriebene Weise lassen sich Halbleiterbauelemente **10** insbesondere Dioden **10** oder Leuchtdioden herstellen, die einfach, kostengünstig, gesundheitlich unbedenklich und langfristig stabil sind. Derartige Halbleiterbauelemente lassen sich für eine Vielzahl von Anwendungen einsetzen, beispielsweise als Gassensoren, für Detektoren, Fotodetek-

toren, Fotozellen, Solarzellen, Dioden oder Leuchtdioden.

Bezugszeichenliste

10	Halbleiterbauelement
11	Substrat
12	p-ZnO-Nanodrahtschicht
13	n-ZnO-Nanodrahtschicht
14	Isolierplättchen
15	Anschlussklemme

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer p-leitenden Schicht für ein Halbleiterbauelement, bei dem auf eine Keimschicht aus ZnO eine Nanodrahtschicht (**12**, **13**) aus Zinkoxid (ZnO) mittels Aufwachsen aus einer Lösung bei einer erhöhten Temperatur erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erhöhte Temperatur beim Aufwachsen zum Erzeugen einer p-leitenden Nanodrahtschicht (**12**) aus Zinkoxid (ZnO) über 100°C beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erhöhte Temperatur beim Aufwachsen über 150°C, bevorzugt über 200°C und insbesondere 200°C beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufwachsen bei der erhöhten Temperatur bei erhöhtem Druck, vorzugsweise in einem Druckbehälter, insbesondere bei 14,5 bar erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eine wässrige Lösung von Zinknitrat und Kaliumhydroxid ist, insbesondere 0,5 mal Zinknitrat auf 10 ml Wasser und 4 mol Kaliumhydroxid auf 10 ml Wasser.

5. Verfahren zum Überführen einer p-leitenden Nanodrahtschicht (**12**, **13**) nach einem der vorhergehenden Ansprüche in eine n-leitende Nanodrahtschicht (**12**, **13**), wobei die Nanodrahtschicht (**12**, **13**) zum Erzeugen und Verbessern einer n-Leitfähigkeit unter einer mindestens einen Anteil an Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre ausgeheizt wird, insbesondere bei 400°C, vorzugsweise 60 Minuten.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ZnO Nanodrähte der Nanodrahtschicht (**12**, **13**) eine Länge von 1 bis 5 Mikrometern und eine Dicke von weniger als 150 Nanometer, vorzugsweise weniger als 100 Nanometer, mehr bevorzugt weniger als 70 Nanometer und insbesondere von 60 bis 70 Nanometer haben.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Keim-

schicht eine geschlossene Schicht von Nanokristallen aus ZnO aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zum Herstellen der Keimschicht eine Lösung aus Zinkacetat, Ethanol und Diethanolamin auf ein Trägermaterial, insbesondere mittels Tauchen, aufgebracht wird, und dass anschließend das Trägermaterial, insbesondere in einen Ofen, ausgeheizt wird, vorzugsweise für 30 Minuten, insbesondere bei 550°C.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial für die Keimschicht ein elektrisch leitendes oder leitfähig beschichtetes Trägermaterial, vorzugsweise leitendes oder leitfähig beschichtetes Glas, insbesondere Fluordotiertes Transparentes Oxid FTO oder Indiumdotiertes Transparentes Oxid ITO, vorzugsweise InSnO, oder eine hochchloridierte ZnO Schicht als leitfähige Schicht, oder eine Metallfolie verwendet wird, und dass das Trägermaterial vorzugsweise optisch transparent ist.

10. Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelementes, dadurch gekennzeichnet, dass eine p-leitende ZnO-Nanodrahtschicht (12) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer n-leitenden Schicht (13) elektrisch flächig verbunden wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die p-leitende Nanodrahtschicht (12) kraftschlüssig mit der n-leitenden Schicht (13) flächig elektrisch verbunden wird, insbesondere mittels Aneinanderpressen.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die p-leitende Nanodrahtschicht (12) materialschlüssig mit der n-leitenden Schicht (13) flächig elektrisch verbunden wird, wobei vorzugsweise die n-leitende Schicht (13) auf der p-leitenden Nanodrahtschicht (12) erzeugt wird, insbesondere in einer Core-Shell-Struktur.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die n-leitende Schicht (13) als n-leitende ZnO Nanodrahtschicht bei einer Temperatur unter 100°C erzeugt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die n-leitende Schicht (13) eine Nanodrahtschicht ist, die unter einer mindestens einen Anteil Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre ausgeheizt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die n-leitende Schicht (13) eine Polymerschicht oder ein organischer Farbstoff ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die n-leitende Schicht (13) mittels chemischer Elektrodeposition hergestellt wird, insbesondere unter Verwendung einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid und Kaliumchlorid, in die eine Keimschicht eingebracht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der p-leitenden Nanodrahtschicht (12) und der n-leitenden Schicht (13) eine Licht absorbierende Zwischenschicht angeordnet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht eine Polymerschicht oder ein organischen Farbstoff ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

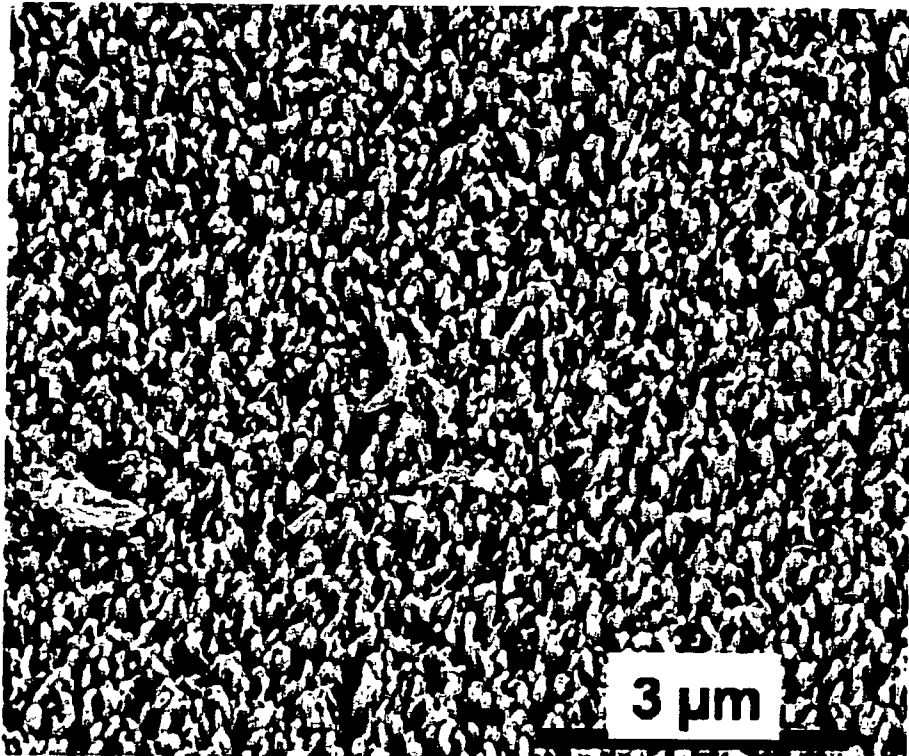


Fig. 1

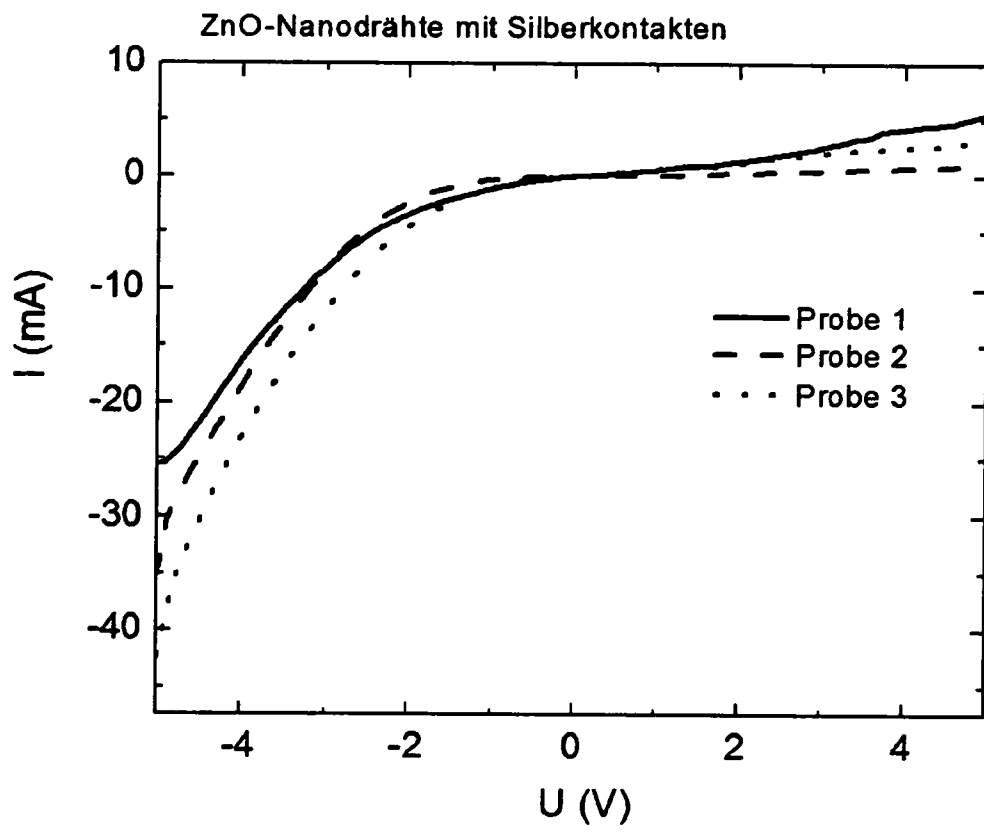


Fig. 2

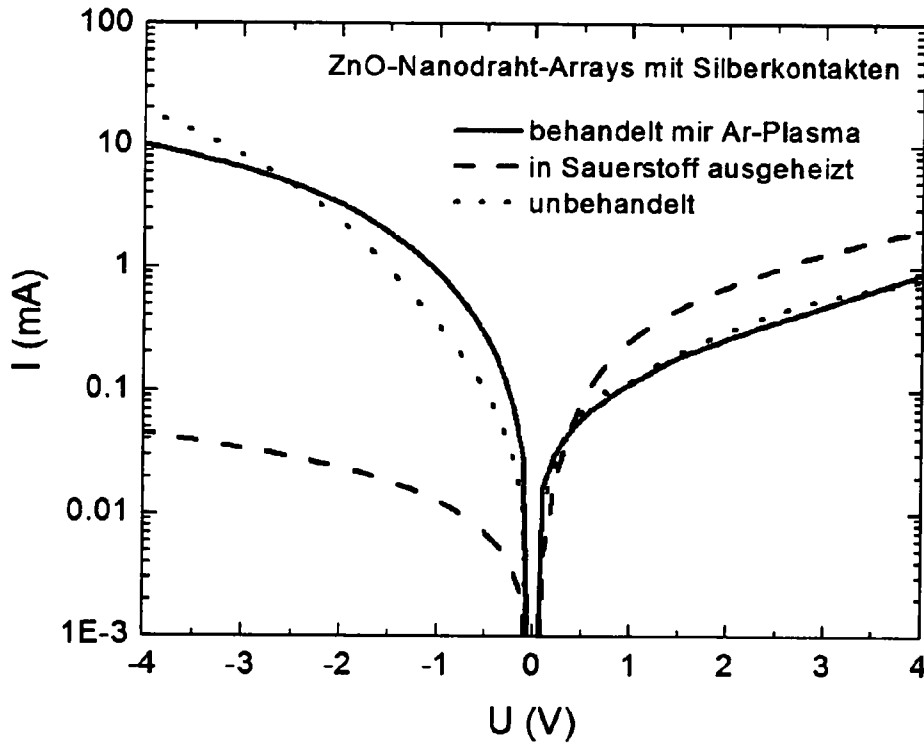


Fig. 3

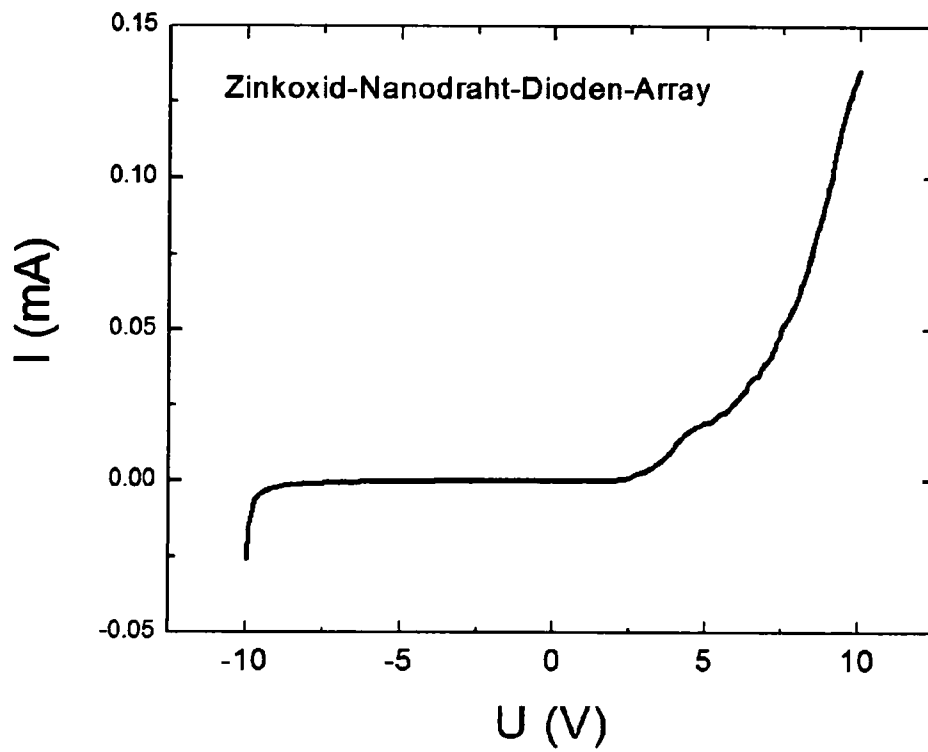


Fig. 5

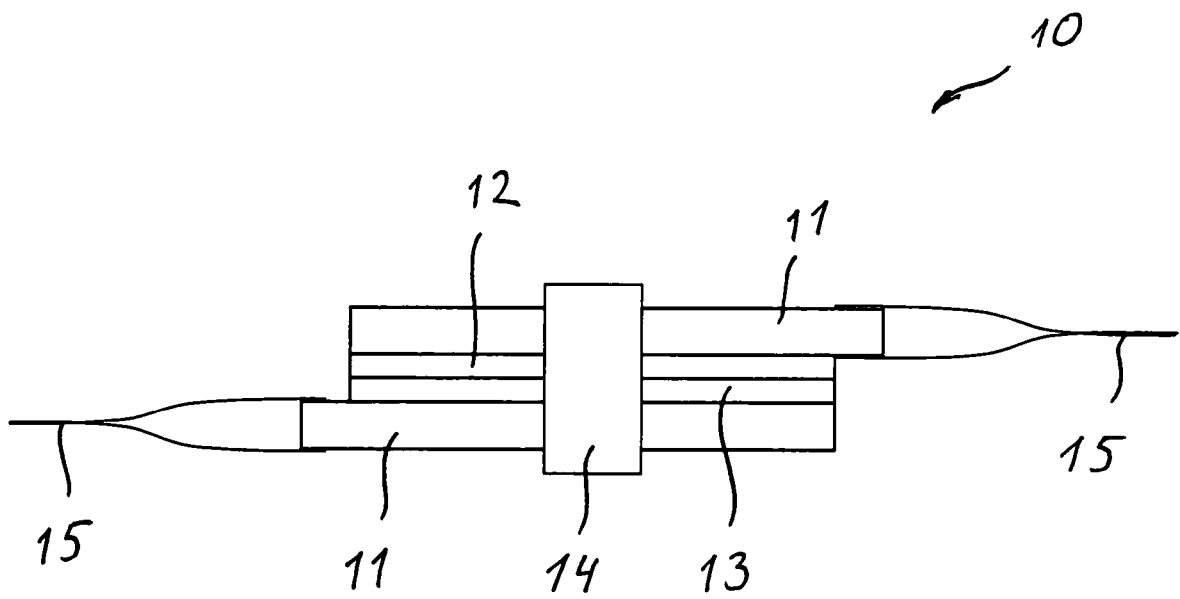


Fig. 4

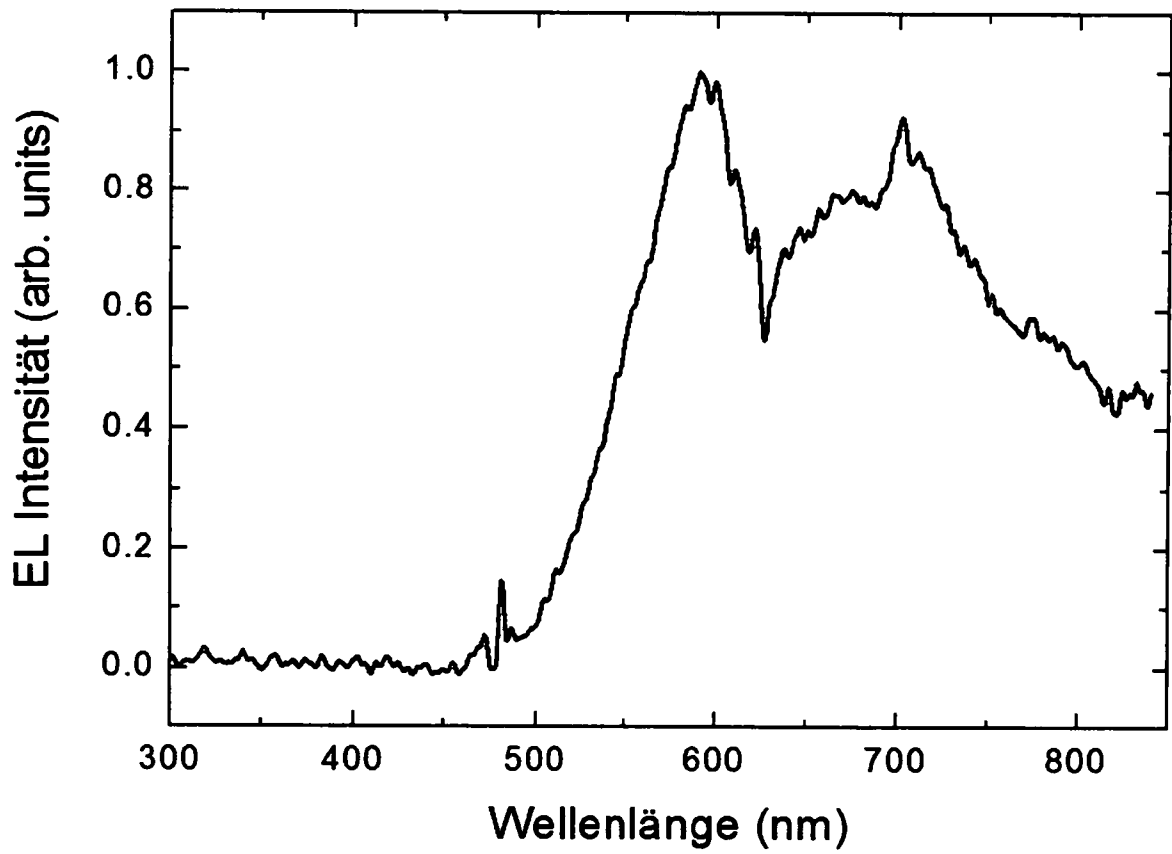


Fig. 6