

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/066411 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000214

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2004 (14.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 02 149.3 21. Januar 2003 (21.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittlesbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BERNDS, Adolf** [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Str. 11, 91083 Baiersdorf (DE). **KNOBLOCH, Alexander, Friedrich** [DE/DE]; Eschenstr. 12, 91233 Neukirchen (DE). **ROST, Henning** [DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str. 24, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **ZINSINGER, Norbert**; Patentanwälte Louis, Pöhlau, Lorentz, Merianstrasse, 26, 90409 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, IT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF CONDUCTIVE CARBON BLACK/GRAPHITE MIXTURES FOR THE PRODUCTION OF LOW-COST ELECTRONICS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG LEITFÄHIGER CARBON-BLACK/GRAPHIT-MISCHUNGEN FÜR DIE HERSTELLUNG VON LOW-COST ELEKTRONIK

(57) Abstract: The invention relates to conductive polymer solutions which can be used to produce organic electronic components. The carbon black/graphite particles are used in polymer solutions in the form of microwafers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft leitfähige Polymerlösungen, die zur Herstellung von organischen Elektronikbauelementen einsetzbar sind. Dazu werden Carbon-Black/Graphit-Partikel in Polymerlösungen eingesetzt, die in Form von Mikroplättchen vorliegen.

WO 2004/066411 A1

Beschreibung

Verwendung leitfähiger Carbon-black/Graphit-Mischungen für die Herstellung von low-cost Elektronik

5

Die Erfindung betrifft leitfähige Polymerlösungen, die zur Herstellung von organischen Elektronikbauelementen einsetzbar sind.

10 Die Herstellung von low-cost Polymerelektronik durch Drucken wird kontinuierlich in Anlehnung an konventionelle Techniken, wie sie beispielsweise in der Graphik eingesetzt werden, weiterentwickelt. Dabei ergeben sich jedoch wesentliche Nachteile, zum einen kann nur eine drastisch erhöhte Auflösung der
15 Strukturen zu Mikroelektronischen Bauteilen führen und zum anderen wird eine Schichtqualität gefordert, die die elektrischen Kontakte und Leiterbahnen überhaupt erst ermöglicht.

Dazu werden druckbare Tinten entwickelt, in denen die leitfähigen Polymere gut löslich sind, wobei diese Substanzen wegen
20 ihrer rheologischen Eigenschaften wie Viskosität, Adhäsion und Benetzungsverhalten nur in engen Grenzen löslich sind und damit gedruckt noch nicht den Anforderungen genügen, die an die Struktur und Schichtqualität gestellt werden.

25

Bekannt sind Polymerlösungen, die durch Zugabe von Ruß (Carbon-Black) oder Graphit leitfähig gemacht werden. Bekannt ist auch eine Mischung von Ruß- und Graphitteilchen. Hier wird beschrieben, wie diese Mischungen vorteilhaft für den Aufbau
30 von organischen Schaltungen eingesetzt werden können. Zu diesen Mischungen kann man natürlich noch andere Materialien zugeben, die die Funktionalität der Schichten verbessern, beispielsweise Pani oder Pedot.

35 Bei den Carbon Black/Graphit gefüllten Polymerlösungen gibt es in dieser Hinsicht weniger Probleme, weil diese in Lösung in einem größeren Konzentrationsbereich variabel druckbar

sind als die reinen Polymerlösungen. Dennoch werden diese Lösungen nicht für das Drucken von Polymerelektronik eingesetzt, weil die harten Partikel der Carbon-Black/Graphit-Polymerlösungen lokale Beschädigungen des mikroelektronischen Bauteils und/oder der Druckmaschinen verursachen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Partikel der Carbon-Black/Graphit Partikel in den polymeren Lösungen derart zu modifizieren, dass sich Lösungen ergeben, die weder Beschädigungen an den Bauteilen noch an den Druckmaschinen hervorrufen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer mit Carbon-Black/Graphit gefüllten Polymerlösung, in der die Carbon-Black/Graphit-Partikel im wesentlichen in Form von Mikroplättchen vorliegen, zur Herstellung elektronischer Bauelemente.

Ausgestaltungen der Erfindungen gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Bevorzugt dient die Verwendung zum Aufbau organischer Elektronik-Bauteile, wie z.B. organischer Transistoren und Schaltungen hieraus, organischer Dioden, organisch basierter Kondensatoren, organischer Photovoltaik-Zellen, organischer Sensoren und Aktoren, sowie Kombinationen hieraus.

Nach einer Ausführungsform werden Mikroplättchen eingesetzt, die in spitzenloser Form vorliegen.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung werden Polymerlösungen eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 15 bis 60 Gew%, insbesondere von 20 bis 45 Gew%, insbesondere bevorzugt von 34,5 bis 41 Gew%.

Die Viskosität der verwendeten Lösungen kann stark variieren, es können sowohl Harze (Viskositäten zwischen 20.000-

40.000mPa.s) als auch Flüssigkeiten (Viskositäten zwischen 800-3600 mPa.s) eingesetzt werden, wobei der Begriff „Lösung“ sich nur darauf bezieht, dass eine Komponente in einer anderen gelöst vorliegt. Die hier in Rede stehenden Polymerlösungen können beispielsweise flüssig, gelartig, fest oder harzig sein, wobei die Zugabe der Carbon-Black/Graphit-Partikel nochmal einen Einfluss auf die Viskosität hat.

Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich nach den Druck- und/oder Trocknungseigenschaften die erreicht werden sollen.

Die Polymerlösungen mit Mikroplättchen haben gute Eignung für den Einsatz in der low-cost Mikroelektronik erwiesen. Der Vorteil der Polymerlösungen besteht darin, dass sie bei zufriedenstellender elektrischer Funktion im Mikroelektronik-Bauteil eine gute Prozessierbarkeit, speziell im Druckverhalten mit breiter Variabilität der Konzentration der Carbon-Black/Graphit Partikel kombinieren.

Bevorzugt werden Carbon-Black/Graphit gefüllte Polymerlösungen eingesetzt, die von der Firma Acheson Colloids Company (www.achesonindustries.com) für medizinische Elektroden, Batterieüberzüge, Kautschukharze und ähnliches entwickelt wurden.

Aus der Produktpalette der Acheson Materialien wurde der Typ „Electrodag ® PF-407A“ eine bekannte Siebdruckmasse, die nicht für die Anwendung im Mikroelektronikbereich konzipiert ist, zum Tampondruck von Vias und Gate-Elektroden eingesetzt. Das Material zeigte sich stabil und funktionell in einzelnen Polymer Feld-Effekt-Transistoren bis hin zu Ringoszillator-Schaltkreisen.

Weiterhin wurden mit „Electrodag ® 109“ aussichtsreiche Tiefdruckversuche für Source/Drain Elektroden vorgenommen.

4

Die Erfindung offenbart druckfertige Polymerlösungen, die zur Herstellung polymerer Mikroelektronikbauteile eingesetzt werden können.

5

Patentansprüche

1. Verwendung einer mit Carbon-Black/Graphit gefüllten Polymerlösung, in der die Carbon-Black/Graphit-Partikel im wesentlichen in Form von Mikroplättchen vorliegen, zur Herstellung eines elektronischen Bauelements.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Polymerlösung noch Zusätze wie PEDOT und/oder PANI enthält.
10
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Herstellung des elektronischen Bauelements zumindest einen Druckarbeitsschritt umfasst.
- 15 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zum Aufbau organischer Elektronik-Bauteile, wie z.B. organische Transistoren und Schaltungen hieraus, organische Dioden, organisch basierte Kondensatoren, organische Photovoltaik-Zellen, organische Sensoren und Aktoren, sowie Kombinationen hieraus.
20
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Feststoffgehalt der Carbon-Black/Graphit-Partikel in der Lösung zwischen 15 und 60 Gew% ausmacht.
25
6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Carbon-Black/Graphit-Partikel in spitzenloser Form als Mikroplättchen vorliegen.
30

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 723 598 A (PHILIPS NV) 9 February 1955 (1955-02-09) column 61 - column 80	1
A	US 4 442 019 A (MARKS ALVIN M) 10 April 1984 (1984-04-10) abstract	1
A	WO 01/06442 A (YIP ALVIN WAI LUN) 25 January 2001 (2001-01-25) claims 1,6	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2004

Date of mailing of the international search report

28/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

International Application No
PCT/EP2004/000214

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 723598	A	09-02-1955	NONE		
US 4442019	A	10-04-1984	US	4663083 A	05-05-1987
			US	4574161 A	04-03-1986
WO 0106442	A	25-01-2001	AU	6174700 A	05-02-2001
			CN	1375112 T	16-10-2002
			WO	0106442 A2	25-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000214

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01L51/30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 723 598 A (PHILIPS NV) 9. Februar 1955 (1955-02-09) Spalte 61 - Spalte 80 -----	1
A	US 4 442 019 A (MARKS ALVIN M) 10. April 1984 (1984-04-10) Zusammenfassung -----	1
A	WO 01/06442 A (YIP ALVIN WAI LUN) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Ansprüche 1,6 -----	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Mai 2004		28/05/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 723598	A	09-02-1955	KEINE	
US 4442019	A	10-04-1984	US 4663083 A US 4574161 A	05-05-1987 04-03-1986
WO 0106442	A	25-01-2001	AU 6174700 A CN 1375112 T WO 0106442 A2	05-02-2001 16-10-2002 25-01-2001