

(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  
26. Januar 2012 (26.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/010464 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C07F 5/00 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/061867
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
12. Juli 2011 (12.07.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2010 031 895.7  
21. Juli 2010 (21.07.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** STEIGER, Jürgen [DE/DE]; Uhlandstraße 46, 40237 Düsseldorf (DE). PHAM, Duy Vu [DE/DE]; Gustavstr. 52, 46049 Oberhausen (DE). THIEM, Heiko [DE/DE]; Finkenweg 5e, 64625 Bensheim (DE). MERKULOV, Alexey [RU/DE]; Moltkestr. 8, 67059 Ludwigshafen (DE). HOPPE, Arne [DE/DE]; Altenhöfener Strasse 35, 44623 Herne (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/010464 A1

(54) **Title:** INDIUM OXOALKOXIDES FOR PRODUCING COATINGS CONTAINING INDIUM OXIDE

(54) **Bezeichnung:** INDIUMOXOALKOXIDE FÜR DIE HERSTELLUNG INDIUMOXID-HALTIGER SCHICHTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to halogen-containing indium oxoalkoxides of the generic formula  $In_7O_2(OH)(OR)_{12}X_4(ROH)_x$ , where R = C1-C15-alkyl, C1-C15-alkenyl, C1-C15-alkinyl, C1-C15-alkoxyalkyl, C6-C15-aryl- or C7-C15-alkoxyaryl, X = F, Cl, Br, I and x = 0 to 10, to a method for producing same, and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft halogenhaltige Indiumoxoalkoxide der generischen Formel  $In_7O_2(OH)(OR)_{12}X_4(ROH)_x$ , mit R = C1-C15-Alkyl, C1-C15-Alkenyl, C1-C15-Alkinyl, C1-C15-Alkoxyalkyl, C6-C15-Aryl- oder C7-C15-Alkoxyaryl, X = F, Cl, Br, I und x = 0 bis 10, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

## Indiumoxoalkoxide für die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten

Die vorliegende Erfindung betrifft Indiumoxoalkoxide für die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten, als Bestandteil von Beschichtungszusammensetzungen und zur Herstellung elektronischer Bauteile.

Indiumoxid (Indium(III)-oxid,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ist aufgrund der großen Bandlücke zwischen 3.6 und 3.75 eV (gemessen für aufgedampfte Schichten) [H.S. Kim, P.D. Byrne, A. Facchetti, T.J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12580-12581] ein vielversprechender Halbleiter. Dünne Filme von wenigen hundert Nanometern Dicke können darüber hinaus eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich von größer als 90 % bei 550 nm aufweisen. In extrem hoch geordneten Indiumoxid-Einkristallen kann man zudem Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu  $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  messen.

Indiumoxid wird oft vor allem zusammen mit Zinn(IV)-oxid ( $\text{SnO}_2$ ) als halbleitendes Mischoxid ITO eingesetzt. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit von ITO-Schichten bei gleichzeitiger Transparenz im sichtbaren Spektralbereich findet es unter anderem Anwendung im Bereich von Flüssigkristallbildschirmen (LCD; liquid crystal display), insbesondere als „durchsichtige Elektrode“. Diese zumeist dotierten Metalloxid-Schichten werden industriell vor allem durch kostenintensive Aufdampfmethoden im Hochvakuum hergestellt.

Indiumoxid-haltige Schichten und ihre Herstellung, insbesondere ITO-Schichten und reine Indiumoxid-Schichten, sowie ihre Herstellung sind somit von großer Bedeutung für die Halbleiter- und Displayindustrie.

Als mögliche Edukte bzw. Precursoren für die Synthese Indiumoxid-haltiger Schichten wird eine Vielzahl von Verbindungsklassen diskutiert. Zu diesen gehören zum Beispiel Indiumsalze. So beschreiben Marks et al. Bauteile, bei deren Herstellung eine Precursorlösung aus  $\text{InCl}_3$  sowie der Base Monoethanolamin (MEA) gelöst in Methoxyethanol eingesetzt wird. Nach Aufschleudern (Spin-coating) der Lösung wird die entsprechende Indiumoxid-Schicht durch eine thermische Behandlung bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt. [H.S. Kim, P.D. Byrne, A. Facchetti, T.J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12580-12581 and supplemental informations]

An anderer Stelle werden als mögliche Edukte bzw. Precursoren für die Indiumoxid-Synthese Indiumalkoxide diskutiert. Unter einem Indiumalkoxid ist dabei eine Verbindung bestehend aus mindestens einem Indiumatom, mindestens einem Alkoxidrest der Formel -OR (R = organischer Rest) sowie ggf. einem oder mehreren organischen Resten -R, einem oder mehreren Halogenresten und/oder einem oder mehreren Resten -OH oder -OROH zu verstehen.

Im Stand der Technik sind unabhängig von einem möglichen Einsatz für die Indiumoxidbildung verschiedene Indiumalkoxide und Indiumoxoalkoxide beschrieben. Gegenüber den bereits erwähnten Indiumalkoxiden weisen Indiumoxoalkoxide noch mindestens einen weiteren, direkt an ein Indiumatom gebundenen oder mindestens zwei Indiumatome verbrückenden Sauerstoff-Rest (Oxo-Rest) auf.

Mehrotra et al. beschreiben die Herstellung von Indium-tris-Alkoxid  $\text{In}(\text{OR})_3$  aus Indium(III)-chlorid ( $\text{InCl}_3$ ) mit Na-OR, wobei R für -Methyl, -Ethyl, iso-Propyl, n-, s-, t-Butyl und -Pentyl Reste steht. [S. Chatterjee, S. R. Bindal, R.C. Mehrotra; *J. Indian Chem. Soc.* **1976**, 53, 867].

Ein Review-Artikel von Carmalt et al. (*Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006), 682 – 709) beschreibt verschiedene Gallium(III)- und Indium(III)-alkoxide und -aryloxide, die zum Teil auch über Alkoxidgruppen verbrückt vorliegen können. Weiterhin wird ein Oxo-zentrierter Cluster der Formel  $\text{In}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ , präziser  $[\text{In}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$  vorgestellt, bei dem es sich um ein Oxo-Alkoxid handelt und der nicht aus  $[\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  hergestellt werden kann.

Ein Review-Artikel von N. Turova et al., *Russian Chemical Reviews* 73 (11), 1041-1064 (2004) fasst Synthese, Eigenschaften und Strukturen von Metalloxoalkoxiden, die dort als Precursoren für die Herstellung von oxidischen Materialien über Sol-Gel-Technologie betrachtet werden, zusammen. Neben einer Vielzahl anderer Verbindungen wird die Synthese und Struktur von  $[\text{Sn}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{10}(\text{O}^i\text{BuOH})_2]$ , von der bereits erwähnten Verbindung  $[\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$  und von  $[\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OR})_4]$  (R = Me, Pr<sup>i</sup>) beschrieben.

Der Artikel von N. Turova et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 17-23 (1994) präsentiert Ergebnisse von Studien an Alkoxiden, die dort als wissenschaftliche Basis für die Entwicklung von Sol-Gel-Prozessen von Alkoxiden und Alkoxid-basierten Pulvern betrachtet

werden. In diesem Kontext wird auch u. a. auf ein vermeintliches „Indiumisopropoxid“ eingegangen, das sich als das auch bei Carmalt et al. beschriebene Oxoalkoxid mit einem zentralen Sauerstoffatom und fünf umgebenden Metallatomen der Formel  $M_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$  erwies.

Eine Synthese dieser Verbindung und ihre Kristallstruktur wird von Bradley et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 1258 – 1259 beschrieben. Weitere Studien der Autoren führten zu dem Ergebnis, dass die Bildung dieser Verbindung nicht auf eine Hydrolyse von zwischenzeitlich entstandenem  $In(O^iPr)_3$  zurückzuführen ist (Bradley et al., Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719 – 726, 1990). Suh et al., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9396 – 9404 stellten weiterhin fest, dass diese Verbindung auch nicht auf thermischem Wege aus  $In(O^iPr)_3$  herstellbar ist. Außerdem wurde durch Bradley (Bradley et al., Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719 – 726, 1990) festgestellt, dass sich diese Verbindung nicht sublimieren lässt.

Metalloxidschichten lassen sich prinzipiell über verschiedene Verfahren herstellen.

Eine Möglichkeit, Metalloxidschichten herzustellen, basiert auf Sputtertechniken. Diese Techniken haben jedoch den Nachteil, dass sie unter Hochvakuum durchgeführt werden müssen. Ein weiterer Nachteil ist, dass die mit ihnen hergestellten Filme viele Sauerstoff-Defekte aufweisen, die das Einstellen einer gezielten und reproduzierbaren Stöchiometrie der Schichten unmöglich machen und somit zu schlechten Eigenschaften der hergestellten Schichten führen.

Eine andere prinzipielle Möglichkeit zur Herstellung von Metalloxidschichten beruht auf chemischer Gasphasenabscheidung. So können zum Beispiel Indiumoxid-haltige Schichten aus Indiumoxid-Precursoren wie Indiumalkoxiden oder Indiumoxoalkoxiden über Gasphasenabscheidung hergestellt werden. So lehrt z.B. US 6,958,300 B2, mindestens einen Metall-Organo-Oxid-Precursor (Alkoxid bzw. Oxoalkoxid) der generischen Formel  $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$  ( $q = 1 - 2$ ;  $x = 0 - 4$ ,  $y = 1 - 8$ ,  $M^1 =$  Metall; z.B. Ga, In oder Zn,  $R^1 =$  organischer Rest; Alkoxid für  $x = 0$ , Oxo-Alkoxid für  $\geq 1$ ) bei der Herstellung von Halbleitern bzw. Metalloxidschichten durch Gasphasenabscheidung wie z.B. CVD oder ALD einzusetzen. Alle Gasphasenabscheidungsprozesse haben jedoch entweder den Nachteil, dass sie i) im Falle einer thermischen Reaktionsführung den Einsatz sehr hoher Temperaturen oder ii) im Falle des Einbringens der erforderlichen Energie für die Zersetzung des Precursors in Form von elektromagnetischer Strahlung hohe Energiedichten erfordern.

In beiden Fällen ist es nur mit höchstem apparativem Aufwand möglich, die zur Zersetzung des Precursors benötigte Energie gezielt und einheitlich einzubringen.

Vorteilhaft werden somit Metalloxidschichten über Flüssigphasen-Verfahren hergestellt, d.h. über Verfahren umfassend mindestens einen Verfahrensschritt vor der Konvertierung zum Metalloxid, bei dem das zu beschichtende Substrat mit einer flüssigen Lösung von mindestens einem Precursor des Metalloxids beschichtet, ggf. nachfolgend getrocknet, und konvertiert wird. Unter einem Metalloxid-Precursor ist dabei eine thermisch oder mit elektromagnetischer Strahlung zersetzbare Verbindung, mit der in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff oder anderen Oxidationsstoffen Metalloxid-haltige Schichten gebildet werden können, zu verstehen. Prominente Beispiele für Metalloxid-Precursoren sind z.B. Metallalkoxide. Prinzipiell kann die Schichtherstellung dabei i) durch Sol-Gel-Prozesse, bei denen die eingesetzten Metallalkoxide in Gegenwart von Wasser durch Hydrolyse und nachfolgende Kondensation zunächst zu Gelen umgesetzt werden und dann in Metalloxide konvertiert werden, oder ii) aus nichtwässriger Lösung erfolgen.

Dabei gehört auch die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten aus Indiumalkoxiden aus flüssiger Phase zum Stand der Technik.

Die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten aus Indiumalkoxiden über Sol-Gel-Verfahren in Gegenwart signifikanter Mengen von Wasser gehört zum Stand der Technik. WO 2008/083310 A1 beschreibt Verfahren zur Herstellung anorganischer Schichten bzw. organischer/anorganischer Hybridschichten auf einem Substrat, bei dem ein Metallalkoxid (z.B. eines der generischen Formel  $R^1M-(OR^2)_{y-x}$ ) oder ein Präpolymer davon auf ein Substrat aufgebracht und dann die resultierende Metallalkoxid-Schicht in Gegenwart von und Reaktion mit Wasser ausgehärtet wird. Bei den einsetzbaren Metallalkoxiden kann es sich u.a. um solche von Indium, Gallium, Zinn oder Zink handeln. Nachteilig an dem Einsatz von Sol-Gel-Verfahren ist jedoch, dass die Hydrolyse-Kondensations-Reaktion automatisch durch Wasserzugabe gestartet wird und nach ihrem Start nur schlecht kontrollierbar ist. Wird der Hydrolyse-Kondensations-Prozess bereits vor dem Aufbringen auf das Substrat gestartet, sind die zwischenzeitlich erzeugten Gele aufgrund ihrer erhöhten Viskosität oft für Verfahren zum Erzeugen feiner Oxidschichten nicht geeignet. Wird der Hydrolyse-Kondensations-Prozess dagegen erst nach dem Aufbringen auf das Substrat durch Zufuhr von Wasser in flüssiger Form oder als Dampf gestartet, führen die so resultierenden schlecht

durchmischten und inhomogenen Gele oft zu entsprechend inhomogenen Schichten mit nachteiligen Eigenschaften.

JP 2007-042689 A beschreibt Metallalkoxid-Lösungen, die Indiumalkoxide enthalten können, sowie Verfahren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen, die diese Metallalkoxid-Lösungen einsetzen. Die Metallalkoxid-Filme werden thermisch behandelt und zur Oxid-Schicht umgewandelt, auch diese Systeme liefern jedoch nicht ausreichend homogene Filme. Reine Indiumoxid-Schichten können jedoch mit dem dort beschriebenen Verfahren nicht hergestellt werden.

Die noch nicht offen gelegte DE 10 2009 009 338 beschreibt den Einsatz von Indiumalkoxiden bei der Herstellung von Indiumoxid-haltigen Schichten aus wasserfreien Lösungen. Die resultierenden Schichten sind zwar homogener als bei über Sol-Gel-Prozesse hergestellten Schichten, der Einsatz von Indiumalkoxiden in wasserfreien Systemen hat jedoch immer noch den Nachteil, dass durch die Konvertierung Indiumalkoxid-haltiger Formulierungen zu Indiumoxid-haltigen Schichten keine ausreichend gute elektrische Performance der entstehenden Schicht gegeben ist.

Die ebenfalls noch nicht offen gelegte DE 10 2009 028 801 beschreibt Flüssigphasen-Verfahren zur Herstellung demgegenüber verbesserter Indiumoxid-haltiger Schichten aus nichtwässriger Lösung, bei dem eine wasserfreie Zusammensetzung enthaltend i) mindestens ein Indiumoxoalkoxid der generischen Formel  $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$  mit  $M = In$ ,  $x = 3 - 25$ ,  $y = 1 - 10$ ,  $z = 3 - 50$ ,  $a = 0 - 25$ ,  $b = 0 - 20$ ,  $c = 0 - 1$ ,  $d = 0 - 25$ ,  $R$ ,  $R'$ ,  $R'' =$  organischer Rest,  $X = F, Cl, Br, I$  und ii) mindestens ein Lösemittel auf ein Substrat aufgebracht, ggf. getrocknet, und in eine Indiumoxid-haltige Schicht konvertiert wird.

Nichtsdestotrotz ist die Erzeugung noch besserer Indiumoxid-haltiger Schichten wünschenswert. Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen bereitzustellen, die zur Erzeugung von Indiumoxid-haltigen Schichten (insbesondere von Indiumoxidschichten) mit noch besserer elektrischer Performance (insbesondere noch besseren Feldeffektbeweglichkeiten  $\mu_{FET}$ ) eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird vorliegend durch das erfindungsgemäße halogenhaltige Indiumoxoalkoxid der generischen Formel  $In_7O_2(OH)(OR)_{12}X_4(ROH)_x$  mit  $R = C1-C15$ -Alkyl,  $C1-C15$ -Alkenyl,  $C1-C15$ -Alkinyl,  $C1-C15$ -Alkoxyalkyl,  $C6-C15$ -Aryl- oder  $C7-C15$ -Alkoxyaryl,

X = F, Cl, Br, I und x = 0 bis 10 gelöst. Überraschenderweise können weiterhin mit diesen Substanzen besonders gut qualitativ hochwertige Indiumoxidhaltige Schichten an Luft hergestellt werden.

Diese bislang in der Literatur nicht beschriebenen Verbindungen  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OR})_{12}\text{X}_4(\text{ROH})_x$  können über eine Umsetzung eines Reaktionsgemisches (A) umfassend ein Indium(III)-halogenid  $\text{InX}_3$ , ein Natrium- oder Kaliumisopropanolat und (bevorzugt getrocknetes) Isopropanol, bevorzugtes Abfiltrieren zwischenzeitlich entstandenen Feststoffes (F1) und Waschung mit Isopropanol unter Erhalt Isopropanol-haltiger Waschlösungen (B), Entfernen des Isopropanols aus den Isopropanol-haltigen Lösungen (A) und/oder (B) unter Erhalt eines Feststoffes (F2), Aufnahme des Feststoffes (F2) in dem Alkohol ROH unter Erhalt eines Gemisches (C), bevorzugte Durchführung einer oder mehrerer Filtrationsschritte, und Kristallisation der Indiumoxoalkoxide aus dem Gemisch (C) synthetisiert werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von eingesetztem Natrium- oder Kaliumisopropanolat zu Indium(III)-halogenid  $\text{InX}_3$  vorzugsweise 2,0 bis 2,5 : 1, insbesondere 2,4 bis 2,5 : 1.

Weiterhin bevorzugt ist das molare Verhältnis von dem eingesetzten Isopropanol und dem eingesetzten Indium(III)-halogenid  $\text{InX}_3$  5 bis 3000 : 1, , ganz besonderes bevorzugt 15 bis 100 : 1 .

Bevorzugte Indiumoxoalkoxide sind die entsprechenden Chloride, d.h. entsprechende Verbindungen, in denen X = Cl ist. Diese Verbindungen führen zu besonders guten elektrischen Eigenschaften der entsprechenden Indiumoxid-haltigen Schicht und lassen sich besonders einfach herstellen.

Ebenfalls bevorzugt sind entsprechende Indiumoxoalkoxide, in denen R =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ist und die besonders einfach herstellbar und prozessierbar sind.

Außerdem bevorzugt sind entsprechende Indiumoxoalkoxyalkoxide, in denen R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$  ist und die besonders einfach herstellbar und prozessierbar sind.

Besonders gute Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren resultieren, wenn das beschriebene Verfahren mit  $\text{InCl}_3$  und Alkoholen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ , oder  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_3$  durchgeführt wird. Die entstehenden bevorzugten Verfahrensprodukte sind  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2)_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_x$ , und  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOC}(\text{CH}_3)_3)_x$  mit jeweils  $x = 0 - 10$ .

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Indiumoxoalkoxid ist ein Indiumoxoalkoxid der generischen Formel  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4$ , das die in Abbildung 1 dargestellte Strukturformel aufweist und das weiterhin mit bis zu 10 Ethanolmolekülen koordiniert im Kristall vorliegen kann.

Diese Verbindung kann wie im beigefügten Beispiel beschrieben hergestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Indiumalkoxide zur Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten sowie entsprechende Verfahren zur Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten. Dabei eignet sich das erfindungsgemäße Indiumoxoalkoxid prinzipiell für die Schichtherstellung über Sputterprozesse, über Gasphasenabscheidung, für Sol-Gel-Verfahren und für die Abscheidung aus nichtwässriger Lösung. Besonders gut geeignet ist das erfindungsgemäße Indiumoxoalkoxid, weiter bevorzugt die Indiumoxoalkoxide der generischen Formeln sind  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2)_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_x$ ,  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_{12}\text{Cl}_4(\text{HOCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3))_x$ , und  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_{12}\text{Cl}_4(\text{HOC}(\text{CH}_3)_3)_x$  mit  $x = 0 - 10$  und ganz besonders das bevorzugte Indiumoxoalkoxid der Formel  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\mu_1\text{-EtOH})_x$  mit  $x = 0 - 10$  jedoch für die Abscheidung aus nichtwässriger Lösung.

Bei einem solchen Verfahren zur Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten über Abscheidung aus nichtwässriger Lösung handelt es sich um ein Verfahren, bei dem das zu beschichtende Substrat mit einer flüssigen nichtwässrigen Lösung enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes halogenhaltiges Indiumoxoalkoxid beschichtet, ggf. nachfolgend getrocknet, und dann in eine Indiumoxid-haltige Schicht umgewandelt wird. Unter flüssigen Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche zu verstehen, die bei SATP-Bedingungen („Standard Ambient Temperature and Pressure“; T = 25 °C und p = 1013 hPa) und bei Aufbringen auf das zu beschichtende Substrat flüssig vorliegen. Unter einer nichtwässrigen Lösung bzw. einer wasserfreien Zusammensetzung ist dabei hier und im Folgenden eine Lösung bzw. Formulierung zu verstehen, die nicht mehr als 200 ppm H<sub>2</sub>O aufweist.

Unter dem Verfahrensprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens, der Indiumoxid-haltigen Schicht, ist eine metall- bzw. halbmetallhaltige Schicht zu verstehen, die Indiumatome bzw. –ionen aufweist, die im Wesentlichen oxidisch vorliegen. Gegebenenfalls kann die Indiumoxid-haltige Schicht auch noch Kohlenstoff-, Stickstoff-, Halogen- oder Alkoxid-Anteile aus einer nicht vollständigen Konvertierung oder einer unvollständigen Entfernung entstehender Nebenprodukte aufweisen. Die Indiumoxid-haltige Schicht kann dabei eine reine Indiumoxid-Schicht sein, d.h. bei Nichtberücksichtigung etwaiger Kohlenstoff-, Stickstoff-, Alkoxid- oder Halogen-Anteile im Wesentlichen aus oxidisch vorliegenden Indiumatomen bzw. –ionen bestehen, oder anteilig noch weitere Elemente, die selbst in elementarer, oxidischer oder anderer Form vorliegen können, aufweisen. Zur Erzeugung reiner Indiumoxid-Schichten sollten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nur Indium-haltige Precursoren, bevorzugt neben dem erfindungsgemäßen mindestens einen Indiumoxoalkoxid nur Indiumoxoalkoxide und Indiumalkoxide, eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu sind zur Erzeugung auch andere Metalle aufweisender Schichten neben den Indium-haltigen Precursoren auch Precursoren von Metallen in der Oxidationsstufe 0 (zur Herstellung von Schichten enthaltend weitere Metalle in neutraler Form) bzw. Metalloxid-Precursoren (wie z.B. andere Metallalkoxide oder –oxoalkoxide) einzusetzen.

Das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet zur Herstellung von Indiumoxidschichten, wenn das erfindungsgemäße Indiumoxoalkoxid als einziger Metalloxid-Precursor, eingesetzt wird. Ganz besonders gute Schichten resultieren, wenn der einzige Metalloxid-Precursor der Formel  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4$  entspricht.

Das mindestens eine Indiumoxoalkoxid liegt bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der wasserfreien Zusammensetzung vor.

Die wasserfreie Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein Lösemittel, d.h. die Zusammensetzung kann sowohl ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel enthalten. Vorzugsweise für das erfindungsgemäße Verfahren in der Formulierung einsetzbar sind aprotische und schwach protische Lösemittel, d.h. solche ausgewählt aus der Gruppe der aprotischen unpolaren Lösemittel, d.h. der Alkane, substituierten Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten ohne oder mit aliphatischen oder aromatischen Substituenten, halogenierten Kohlenwasserstoffe, Tetramethylsilan, der Gruppe der aprotischen polaren Lösemittel, d.h. der Ether, aromatischen Ether, substituierten Ether, Ester oder Säureanhydride, Ketone, tertiäre Amine, Nitromethan, DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder Propylencarbonat und der schwach protischen Lösemittel, d.h. der Alkohole, der primären und sekundären Amine und Formamid. Besonders bevorzugt einsetzbare Lösemittel sind Alkohole sowie Toluol, Xylol, Anisol, Mesitylen, n-Hexan, n-Heptan, Tris-(3,6-dioxaheptyl)-amin (TDA), 2-Aminomethyltetrahydrofuran, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, Methylbenzoat, Ethylbenzoat, Ethyllactat, Butylacetat, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Tetralin, und Diethylether. Ganz besonders bevorzugte Lösemittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, tert-Butanol, n-Butanol, Ethyllactat, Butylacetat, und Toluol sowie ihre Gemische.

Bevorzugt weist die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung zur Erzielung einer besonders guten Verdrückbarkeit eine Viskosität von 1 mPa·s bis 10 Pa·s, insbesondere 1 mPa·s bis 100 mPa·s bestimmt nach DIN 53019 Teil 1 bis 2 und gemessen bei 20 °C auf. Entsprechende Viskositäten können durch Zugabe von Polymeren, Cellulosederivaten, oder z.B. unter der Handelsbezeichnung Aerosil erhältlichem SiO<sub>2</sub>, und insbesondere durch PMMA, Polyvinylalkohol, Urethanverdicker oder Polyacrylatverdicker eingestellt werden.

Bei dem Substrat, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, handelt es sich bevorzugt um ein Substrat bestehend aus Glas, Silicium, Siliciumdioxid, einem Metall- oder Übergangsmetalloxid, einem Metall oder einem polymeren Material, insbesondere PI oder PET.

Die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten erfolgt bevorzugt über ein Beschichtungsverfahren ausgewählt aus Druckverfahren (insbesondere Flexo/Gravur-Druck, Inkjet-Druck, Offset-Druck, digitalem Offset-Druck und Siebdruck), Sprühverfahren, Rotationsbeschichtungsverfahren („Spin-coating“), Tauchverfahren („Dip-coating“) und Verfahren ausgewählt aus Meniscus Coating, Slit Coating, Slot-Die Coating, und Curtain Coating. Ganz besonders bevorzugt ist das Beschichtungsverfahren ein Druckverfahren.

Nach der Beschichtung und vor der Konvertierung kann das beschichtete Substrat weiterhin getrocknet werden. Entsprechende Maßnahmen und Bedingungen hierfür sind dem Fachmann bekannt.

Die Umwandlung zu einer Indiumoxid-haltigen Schicht kann auf thermischem Wege und/oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer, insbesondere aktinischer Strahlung erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Konvertierung auf dem thermischen Wege durch Temperaturen von größer als 150 °C. Besonders gute Ergebnisse können jedoch erzielt werden, wenn zur Konvertierung Temperaturen von 250 °C bis 360 °C eingesetzt werden.

Dabei werden typischerweise Konvertierungszeiten von einigen Sekunden bis hin zu mehreren Stunden verwendet.

Die thermische Konvertierung kann weiterhin dadurch unterstützt werden, dass vor, während oder nach der thermischen Behandlung UV-, IR- oder VIS-Strahlung eingestrahlt oder das beschichtete Substrat mit Luft bzw. Sauerstoff behandelt wird.

Die Güte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schicht kann weiterhin durch eine an den Konvertierungsschritt anschließende kombinierte Temperatur- und Gasbehandlung (mit H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>), Plasmabehandlung (Ar-, N<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>-Plasma), Laser-Behandlung (mit Wellenlängen im UV-, VIS- oder IR-Bereich) oder eine Ozon-Behandlung weiter verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin über die aus den erfindungsgemäßen Indiumoxoalkoxiden herstellbaren Indiumoxid-haltigen Schichten. Besonders gute Eigenschaften haben dabei aus den erfindungsgemäßen Indiumoxoalkoxiden herstellbare Indiumoxid-haltige Schichten, die reine Indiumoxidschichten sind.

Aufgrund der guten Eignung der erfindungsgemäßen Indiumoxoalkoxide für die Herstellung Indiumoxid-haltiger Schichten aus flüssiger Phase ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Indiumoxoalkoxide zur Herstellung flüssiger Beschichtungszusammensetzungen. Unter flüssigen Beschichtungszusammensetzungen sind dabei solche zu verstehen, die bei SATP-Bedingungen („Standard Ambient Temperature and Pressure“; T = 25 °C und p = 1013 hPa) und bei Aufbringen auf das zu beschichtende Substrat flüssig vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Indiumoxoalkoxide eignen sich weiterhin vorteilhaft für die Herstellung elektronischer Bauteile, insbesondere die Herstellung von Transistoren (insbesondere Dünnschichttransistoren), Displays, Funketiketten, Schaltungen, Dioden, Sensoren oder Solarzellen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung ohne Einschränkung näher erläutern.

#### **Ausführungsbeispiele:**

##### **Synthese von $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\mu_1\text{-HOEt})_5$**

In einem von Restfeuchte befreiten 1L-Glasrundkolben wurden 1,3 g Natrium (56,55 mmol, 2,5 Äquivalenten) in 250 mL Isopropanol unter Schutzgasatmosphäre und Rückfluss aufgelöst. Zu der entstandenen  $\text{NaO}^i\text{Pr}$ -Lösung wurden 5,0 g (22,6 mmol) Indium(III)-chlorid ( $\text{InCl}_3$ ) in 250 ml getrocknetem Isopropanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden unter Rückfluss intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag wurde zweimal mit jeweils 100 mL Isopropanol gewaschen. Die kombinierten flüssigen Fraktionen wurden im Vakuum eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 200 mL Ethanol (<10 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) aufgenommen und filtriert. Nach ca. 1 Woche wurden Kristalle aus der Lösung bei -30°C gebildet (Ausbeute ca. 20%). Laut Einkristallstrukturanalyse entspricht der Molekülaufbau im Kristall der Formel  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\mu_1\text{-HOEt})_5$ .

#### **Herstellung von Indiumoxidschichten**

Ein dotiertes Siliciumsubstrat mit einer Kantenlänge von etwa 15 mm und mit einer ca. 200 nm dicken Siliciumoxid-Beschichtung und Fingerstrukturen aus ITO/Gold wurde mit 100  $\mu$ l einer 5 Gew.-% Lösung von  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4(\mu_1\text{-HOEt})_5$  in Alkohol (Methanol, Ethanol oder Isopropanol) oder Toluol per Spin-Coating (2000 rpm) beschichtet. Nach dem Beschichtungsvorgang wurde das beschichtete Substrat an der Luft bei einer Temperatur von 260°C oder 350 °C eine Stunde lang getempert.

Die erfindungsgemäße Beschichtung zeigen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu 1.5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (bei 30 V Gate-Source-Spannung, 30 V Source-Drain-Spannung, 1 cm Kanalbreite und 20  $\mu\text{m}$  Kanallänge).

Tabelle 1. Ladungsträgerbeweglichkeiten

Lösungsmittel	Ladungsträgerbeweglichkeit / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	
	260°C	350°C
Methanol	0.2	1.0
Ethanol	0.25	1.1
Isopropanol	0.5	1.5
Toluol	0.1	0.8

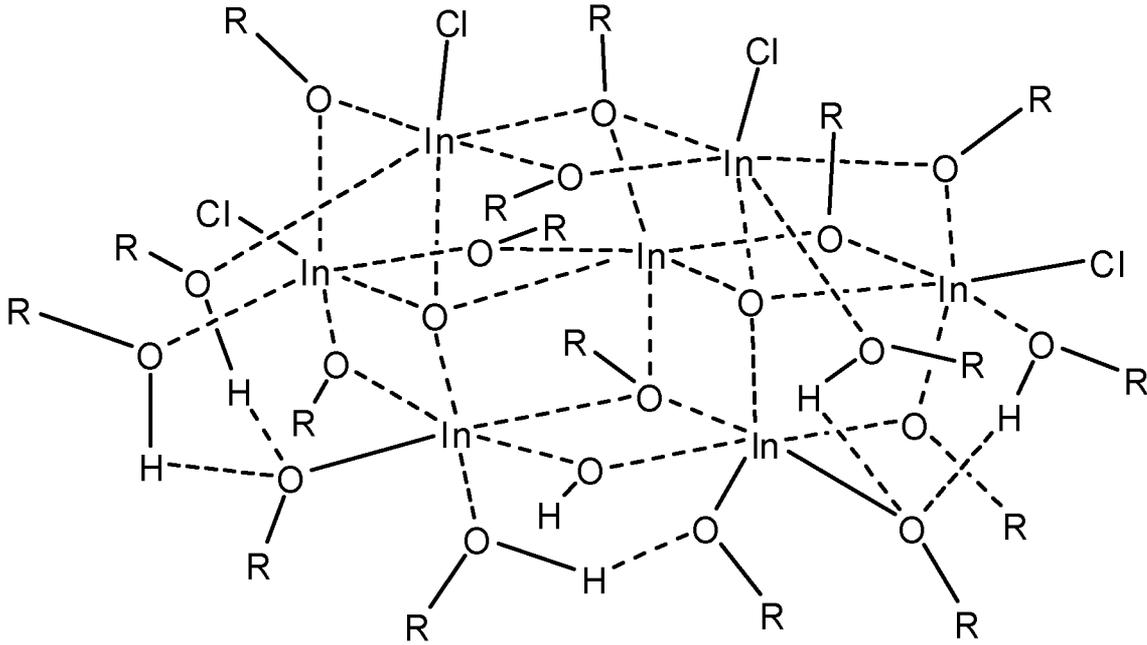
**Patentansprüche:**

1. Halogenhaltiges Indiumoxoalkoxid der generischen Formel  $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OR})_{12}\text{X}_4(\text{ROH})_x$  mit  
 $\text{R} = \text{C1-C15-Alkyl}, \text{C1-C15-Alkenyl}, \text{C1-C15-Alkinyl}, \text{C1-C15-Alkoxyalkyl}, \text{C6-C15-Aryl- oder C7-C15-Alkoxyaryl},$   
 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und  
 $x = 0$  bis 10.
2. Indiumoxoalkoxid nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass es sich durch die generische Formel  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4$  beschreiben lässt.
3. Verfahren zur Herstellung von Indiumoxoalkoxiden gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
  - ein Reaktionsgemisch (A) umfassend ein Indium(III)-halogenid  $\text{InX}_3$ , ein Natrium- oder Kaliumisopropanolat und Isopropanol umgesetzt wird,
    - bevorzugt zwischenzeitlich entstandener Feststoff (F1) abfiltriert und mit Isopropanol unter Erhalt einer Isopropanol-haltigen Waschlösung (B) gewaschen wird,
  - aus den Isopropanol-haltigen Lösungen (A) und/oder (B) das Isopropanol unter Erhalt eines Feststoffes (F2) entfernt wird,
  - der Feststoff (F2) in dem Alkohol ROH unter Erhalt eines Gemisches (C) aufgenommen wird,
    - bevorzugt ein oder mehrere Filtrationsschritte durchgeführt werden,
  - und die Indiumoxoalkoxide aus dem Gemisch (C) kristallisiert werden.
4. Verfahren zur Herstellung von Indiumoxoalkoxiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium(III)-halogenid  $\text{InX}_3$   $\text{InCl}_3$  ist und der Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  oder  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_3$  wird.
5. Verwendung eines Indiumoxoalkoxids gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung Indiumoxid-haltiger Beschichtungen.

6. Verwendung eines Indiumoxoalkoxids gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung Indiumoxid-haltiger Beschichtungen über Abscheidung aus nichtwässriger Lösung erfolgt.
7. Verwendung eines Indiumoxoalkoxids gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung flüssiger Beschichtungszusammensetzungen.
8. Verwendung eines Indiumoxoalkoxids gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung elektronischer Bauteile, insbesondere zur Herstellung von Transistoren, Displays, Funketiketten, Schaltungen, Dioden, Sensoren oder Solarzellen.

**Abbildung 1.**Strukturformel von  $\text{In}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_1\text{-OEt})_3(\mu_2\text{-OEt})_7(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu_1\text{-Cl})_4$ 

R = Et



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/061867

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07F5/00 C23C18/12  
 ADD.

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)

C07F C23C

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, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HYUN SUNG KIM ET AL: "High Performance Solution-Processed Indium Oxide Thin-Film Transistors", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 130, 24 September 2008 (2008-09-24), pages 12580-12581, XP002613079, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA804262Z [retrieved on 2008-08-29] cited in the application the whole document <p style="text-align: center;">-----                      -/--</p>	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

4 October 2011

Date of mailing of the international search report

11/10/2011

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duval, Eric

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/061867

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NAVABEH NAMI CHAMAZI ET AL: "Reaktionen von MeInCl <sub>2</sub> mit Lithiumalkoholaten", ZEITSCHRIFT F&#XFFFD;R ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, vol. 633, no. 13-14, 1 October 2007 (2007-10-01), pages 2154-2158, XP55008632, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/zaac.200700017 compounds 1, 2  -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/061867

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C07F5/00 C23C18/12  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F C23C

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, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>HYUN SUNG KIM ET AL: "High Performance Solution-Processed Indium Oxide Thin-Film Transistors", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, Bd. 130, 24. September 2008 (2008-09-24), Seiten 12580-12581, XP002613079, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA804262Z [gefunden am 2008-08-29] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* 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

4. Oktober 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Duval, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/061867

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>NAVABEH NAMI CHAMAZI ET AL: "Reaktionen von MeInCl<sub>2</sub> mit Lithiumalkoholaten", ZEITSCHRIFT F&amp;#XFFFD;R ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Bd. 633, Nr. 13-14, 1. Oktober 2007 (2007-10-01), Seiten 2154-2158, XP55008632, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/zaac.200700017 Verbindungen 1, 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8