(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
15. Juli 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/078907 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 251/70 (2006.01) *H05K 3/12* (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01) *H05K 3/14* (2006.01)
H01L 21/335 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008821

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 004 491.4
9. Januar 2009 (09.01.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KUEGLER, Ralf** [DE/US]; 255 River Street, Cambridge, MA 02139 (US). **KLYSZCZ, Andreas** [DE/DE]; Kleiststrasse 7, 64291 Darmstadt (DE). **RENKER, Sabine** [DE/DE]; Breites Driesch 15, 65549 Limburg (DE). **SCHNEIDER, Joerg J.** [DE/DE]; Hainstrasse 15, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **HOFFMANN, Rudolf** [DE/DE]; Hegelstrasse 2A, 64291 Darmstadt (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, 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, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 2010/078907 A1

(54) Title: FUNCTIONAL MATERIAL FOR PRINTED ELECTRONIC COMPONENTS

(54) Bezeichnung : FUNKTIONELLES MATERIAL FÜR GEDRUCKTE ELEKTRONISCHE BAUTEILE

(57) Abstract: The invention relates to a printable precursor made of a metal organic aluminum, gallium, neodymium, ruthenium, magnesium, hafnium, zirconium, indium, and/or tin complex and mixtures thereof comprising at least one ligand from the class of oximates, for electronic components, and to a production method. The invention further relates to a corresponding printed electronic component, preferably field effect transistors.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen druckfähigen Precursor aus einem metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-Komplex sowie deren Gemische, der mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthält, für elektronische Bauteile sowie ein Herstellverfahren. Des Weiteren betrifft die Erfindung entsprechende gedruckte elektronische Bauelemente, vorzugsweise Feldeffekttransistoren.

Funktionelles Material für gedruckte elektronische Bauteile

Die Erfindung betrifft einen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-haltigen Precursor für elektronische Bauteile sowie ein Herstellverfahren. Des Weiteren betrifft die Erfindung entsprechende gedruckte elektronische Bauelemente sowie dazu geeignete Herstellverfahren.

Für den Einsatz gedruckter Elektronik in Massenanwendungen (z.B. RFID (=Radio Frequency Identification) Chips auf Einzelverpackungen) ist die Verwendung von etablierten Massendruckverfahren wünschenswert. Generell bestehen gedruckte elektronische Bauteile und Systeme aus mehreren Materialkomponenten, wie Leiter für z.B. Kontaktierungen, Halbleiter z.B. als aktive Materialien, sowie Isolatoren z.B. als Sperrschichten.

Die Verfahren zur Herstellung bestehen zumeist aus einem Depositionsschritt, also dem Aufbringens des jeweiligen Materials auf ein Trägermaterial (Substrat), sowie aus einem darauf folgenden Prozessschritt, der die gewünschten Eigenschaften des Materials sicherstellt. Wünschenswert im Hinblick auf eine massentaugliche z.B. Rolle-zu-Rolle Verarbeitung ist die Verwendung flexibler Substrate (Folien). Bisherige Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen weisen intrinsische Vor- aber auch Nachteile auf:

- Konventionelle Technologie (siehe WO 2004086289): Hier werden Hybride aus konventionellen Si-Logikbaustein und zusätzlicher strukturierter oder gedruckter Komponenten (z.B. Metallantenne im Falle RFID Chip) kostenintensiv zusammengefügt. Dieses Verfahren wird jedoch als zu aufwändig im Hinblick auf eine reale Volumenanwendung gesehen.

• Organische Materialien (siehe DE 19851703, WO 2004063806, WO 2002015264): Bei diesen Systemen handelt es sich um gedruckte Elektronikkomponenten auf Basis von Polymeren aus der flüssigen Phase. Diese Systeme zeichnen sich durch eine im Vergleich zu den vorher genannten Materialien (konventionelle Technologie) einfache Verarbeitung aus Lösungen aus. Als Prozessschritt ist hierbei nur die Trocknung des Lösungsmittels zu berücksichtigen. Allerdings ist die erreichbare Leistungsfähigkeit im Falle z.B. halbleitender oder leitender Materialien durch limitierende materialtypische Eigenschaften, wie z.B. der Ladungsträgerbeweglichkeit <10 cm^2 /Vs durch sog. Hopping-Mechanismen, beschränkt. Diese Beschränkung wirkt sich auf die Anwendungsmöglichkeiten aus: die Leitungsfähigkeit eines gedruckten Transistors erhöht sich mit reduzierter Ausdehnung des halbleitenden Kanals, der derzeit mit Massenverfahren nicht kleiner als ~ 40 µm gedruckt werden kann. Eine weitere Beschränkung der Technologie stellt die Empfindlichkeit der organischen Komponenten gegenüber Umgebungsbedingungen dar. Diese bewirkt eine aufwändige Prozessführung während der Herstellung sowie gegebenenfalls eine verkürzte Lebensdauer der gedruckten Komponenten.

• Anorganische Materialien: diese Materialklasse hat generell durch unterschiedliche intrinsische Eigenschaften (z.B. Stabilität gegen UV-bedingten Abbau) im Vergleich zu den organischen Materialien das Potential für eine erhöhte Leistungsfähigkeit bei Verwendung in gedruckter Elektronik.

In diesem Bereich können im Prinzip zwei unterschiedliche Ansätze zur Anwendung kommen:

i) Präparation aus der Gasphase ohne zusätzlichen Prozessschritt: in diesem Fall ist es möglich, sehr gut isolierende dünne Schichten zu erzeugen, allerdings limitiert die damit verbundene kostenintensive Vakuumtechnologie sowie das langsame Schichtwachstum eine Anwendung im Massenmarkt.

ii) Nasschemische Herstellung ausgehend von Precursormaterialien, wobei die Materialien aus der flüssigen Phase z.B. durch Aufschleudern oder Drucken aufgebracht werden (siehe US 6867081, US 6867422, US 2005/0009225). Teilweise werden auch Mischungen von anorganischen Materialien und organischer Matrix verwendet (siehe US 2006/0014365) Um eine durchgehende elektrische Eigenschaft der hergestellten Schicht zu gewährleisten, ist zumeist ein Prozessschritt erforderlich, der über ein Verdampfen des Lösungsmittels hinausgeht. In allen Fällen muss eine Morphologie mit ineinander übergehenden Bereichen erzeugt werden, wobei Precursoren aus der Nassphase zusätzlich in das gewünschte aktive Material überführt werden. Dadurch wird eine gewünschte Funktionalität erzeugt (im Falle von Halbleitern: hohe Ladungsträgerbeweglichkeit). Die Prozessierung erfolgt daher bei Temperaturen > 300°C, was allerdings eine Verwendung dieses Prozesses zur Folienbeschichtung verhindert.

Beispiele für die Verwendung eines Vorläufer- bzw. Precursormaterials für MgO wird z.B. in Stryckmans et al. Thin Solid Films 1996, 283, 17 (aus Magnesiumacetylacetonat oberhalb 260°C) oder Raj et al. Crystal Research and Technology 2007, 42, 867 (aus Magnesiumacetat ab 300°C in mehreren Stufen) beschrieben. In beiden Fällen wird dort zur Schichtabscheidung aus der Gasphase die Spray-Pyrolyse eingesetzt. Dabei werden die Lösungen auf ein aufgeheiztes Substrat (oberhalb 400°C) aufgespritzt und gegebenenfalls bei noch höherer Temperatur nachbehandelt. Die erforderlichen hohen Temperaturen verhindern eine Verwendung in Druckprozessen.

Ein Beispiel für die Verwendung eines löslichen ZrO_2- Precursormaterials wird in Ismail et al. Powder Technology 1995, 85, 253 (aus Zirkoniumacetylacetonat über mehrere Stufen zwischen 200 bis 600 °C) beschrieben.

Ein Beispiel für die Verwendung eines löslichen HfO_2 ist z.B. aus Zherikova et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, 92, 729 (aus Hafniumacetylacetonat über mehrere Stunden zwischen T = 150 und 500°C) bekannt.

Beta-Diketonate, wie die Acetylacetonate von Zirkonium und Hafnium, werden in Schichtabscheidungen aus der Gasphase mittels Chemical Vapour Deposition (CVD) eingesetzt. Dabei werden die Verbindungen im Hochvakuum verdampft und auf aufgeheizten Substraten (oberhalb von 500°C) abgeschieden. Die Umwandlung zur oxidischen Keramik erfolgt über mehrere diskrete Zwischenstufen, die aber nicht als funktionales Material Verwendung finden. Damit sind hohe Temperaturen erforderlich, die eine definierte Umsetzung gewährleisten, was eine Verwendung in Druckprozessen verhindert.

Zur Herstellung von Indium-Zinn-Oxid (abgekürzt: „ITO" genannt) werden als Vorläufer beispielsweise Sole aus Zinn- und Indiumsalzen in Gegenwart von Aminen wie Ethanolamin verwendet (Prodi et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2008, 47, 68). Die Umwandlung zum Oxid erfolgt hier bei Temperaturen oberhalb von 500-600°C. Die erforderlichen hohen Temperaturen verhindern eine Verwendung in Druckprozessen auf temperaturempfindlichen Substraten.

Von Interesse ist die Herstellung amorpher, halbleitender Oxidkeramiken (K. Nomura et al. Nature 2004, 432, 488-492; H.Hosono Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 851-858; T. Kamiya et al. Journal of Display Technology 2009, 5, 273-288). Dabei ist das Phasensystem Indium-Gallium-Zinn-Zink-Sauerstoff eingehend untersucht worden. Typische Beispiele sind Indium-Gallium-Zinkoxid (abgekürzt „IGZO"), sowie Zink-Zinnoxid (abgekürzt „ZTO"), aber auch Indium-Zink-Zinnoxid (abgekürzt „IZTO").

Die Abscheidung der halbleitenden Schichten erfolgt zumeist über die Gasphase, aber auch auf Lösungen basierende Prozesse sind bekannt. Die dabei eingesetzten Sole machen jedoch höhere Prozessierungstemperaturen erforderlich. Zink-Zinnoxid kann aus wasserfreiem Zinn(II)chlorid oder Zinn(II)acetat und Zinkacetathexahydrat in Gegenwart von Basen wie Ethanolamin erhalten werden. Die Umwandlung zum Oxid (unter Oxidation der Zinnkomponenten) erfolgt in Abhängigkeit von der Reaktionsführung bei Calcinierung bei mindestens 350°C (D. Kim et al. Langmuir 2009, 25, 11149-11154) oder 400-500°C (S.J. Seo et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42, 035106) an Luft. Indium-Zink-Zinnoxid wird aus wasserfreiem Indiumchlorid, Zinkchlorid und Zinn(II)chlorid in Ethylenglykol durch Reaktion mit Natronlauge und nachfolgender Calcinierung bei 600°C erhalten (D.H. Lee et al. Journal of Materials Chemistry 2009, 19, 3135-3137).

Der Einsatz dieser herkömmlichen Precursoren zur Herstellung gedruckter Schaltungen ist in ihrer Anwendbarkeit in der Volumenproduktion einer Massendruckanwendung beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, anorganische Materialien zur Verfügung zu stellen, deren dielektrische, halbleitende sowie leitende Eigenschaften einerseits durch die Materialzusammensetzung und andererseits durch das Herstellverfahren der gedruckten Materialien einstellbar sind. Dazu sollen Materialsysteme entwickelt werden, die die Vorteile anorganischer Materialien bewahren. Das Material soll aus der Nassphase durch ein Druckverfahren verarbeitet werden können. Mit einem Verfahrensschritt, der nur einen geringen Energieeintrag erfordert, soll die jeweils gewünschte elektronische Leistungsfähigkeit des Materials auf planaren, sowie flexiblen Substraten dargestellt werden.

Jetzt wurde überraschend ein Verfahren entwickelt, bei dem ein neuartiges metallorganisches Precursormaterial hergestellt, auf Oberflächen aufgebracht und im Anschluss daran bei niedrigen Temperaturen in ein dielektrisch aktives, d.h. isolierendes sowie auch in ein elektrisch halbleitendes oder leitendes Material umgewandelt wird. Die dabei erzeugten Schichten zeichnen sich durch Oberflächeneigenschaften aus, die für einen Druckprozess vorteilhaft sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Precursor zum Beschichten von elektronischen Bauteilen, gekennzeichnet dadurch, dass er einen metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium- Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplex sowie deren Gemische enthält, der mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthält.

Bei geeigneter Reaktionsführung können die Precursoren auch alkalimetallfrei hergestellt werden. Dies kann für den Einsatz in elektronischen Bauteilen vorteilhaft sein, da sich alkalimetallhaltige Rückstände negativ auf die elektronischen Eigenschaften auswirken können. Diese Elemente können als Fremdatome im Kristall die Eigenschaften ungünstig beeinflussen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Precursor druckfähig und liegt in Form einer Drucktinte oder Druckpaste zum Beschichten von gedruckten Feldeffekttransistoren (FET), vorzugsweise Dünnschichttransistoren (TFT) vor.

Unter dem Begriff „druckfähiger Precursor" ist ein Vorläufermaterial zu verstehen, das aufgrund seiner Materialeigenschaften aus der Nassphase durch ein Druckverfahren verarbeitet werden kann. Während des Druckprozesses wird eine Drucktinte oder Druckpaste aus einem Vorratsbehälter druckverfahrensabhängig auf ein Substrat transportiert.

Daher muss das Vorläufermaterial in eine solche Drucktinte oder Druckpaste überführbar sein, die für den Druckprozess geeignete Viskosität und Stabilität während des Druckprozesses besitzt, sowie geeignete Benetzbarkeit und Haftung auf dem Substrat aufweist.
Erfahrungsgemäß sind für unterschiedliche Druckverfahren verschiedene Viskositätsbereiche der Farbe oder Paste bevorzugt; z.B. für Inkjet-Druck (thermisch) 1-5 mPa·s, Inkjet-Druck (piezoelektrisch) 5-20 mPa·s, Tiefdruck 50-200 mPa·s, Flexodruck 50-500 mPa·s, Siebdruck 2000-40000 mPa·s.

Wie oben schon beschrieben, enthält der Precursor einem metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium- Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplex mit mindestens einem Liganden aus der Klasse der Oximate.
Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn die Liganden des Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium- Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplexes ein 2-(Methoxyimino)alkanoat, 2-(Ethoxyimino)alkanoat oder 2-(Hydroxyimino)alkanoat enthalten. Die Liganden werden durch Kondensation von alpha-Ketosäuren bzw. Oxocarbonsäuren mit Hydroxylaminen oder Alkylhydroxylaminen in Gegenwart von Basen in wässriger oder methanolischer Lösung synthetisiert.

Die Precursoren bzw. Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplexe bilden sich bei Raumtemperatur durch Umsetzung einer Oxocarbonsäure mit mindestens einem Hydroxyl- oder Alkylhydroxylamin in Gegenwart einer Base, wie z.B. Tetraethylammoniumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat und anschließender Zugabe eines anorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnsalzes wie z.B.

Aluminiumnitrat-Nonahydrat, Galliumnitrat-Hexahydrat, wasserfreies Neodymtrichlorid, Rutheniumtrichloridhexahydrat, Magnesiumnitrat-Hexahydrat, Zirkoniumoxochlorid-Octahydrat, Hafniumoxochlorid-Octahydrat, wasserfreies Indiumchlorid und/oder Zinnchlorid-Pentahydrat.

Alternativ dazu kann eine Oxcarbonsäure in Gegenwart von mindestens einem Hydroxyl- oder Alkylhydroxylamin mit einem Hydroxocarbonat von Magnesium, Hafnium oder Zirkonium, wie zum Beispiel Hydromagnesit $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, umgesetzt werden.

Als Oxocarbonsäure können alle Vertreter dieser Verbindungsklasse eingesetzt werden. Bevorzugt werden aber Oxoessigsäure, Oxopropionsäure oder Oxobuttersäure eingesetzt.

Die thermische Umwandlung des Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkoniumkomplex-Precursors in die funktionelle Aluminiumoxid-, Galliumoxid-, Neodymoxid-, Magnesiumoxid-, Hafniumoxid- oder Zirkoniumoxidschicht mit isolierenden Eigenschaften bzw. des Rutheniumkomplex-Precursors in eine Schicht aus Rutheniumoxid erfolgt bei einer Temperatur ≥ 80 °C. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 150 und 200 °C.

Die thermische Umwandlung der Indium- und Zinnkomplex-Precursoren in die funktionelle Indiumzinnoxid-Schicht mit leitenden Eigenschaften erfolgt bei einer Temperatur ≥ 150 °C. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 150 und 250 °C.

Die thermische Umwandlung der Indium-, Gallium- und Zinkkomplex-Precursoren in die funktionelle Indium-Gallium-Zinkoxid-Schicht mit halbleitenden Eigenschaften erfolgt bei einer Temperatur ≥ 150 °C. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 150 und 250 °C.

Die thermische Umwandlung der Zink- und Zinnkomplex-Precursoren in die funktionelle Zink-Zinnoxid-Schicht mit halbleitenden Eigenschaften erfolgt bei einer Temperatur ≥ 150 °C. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 150 und 250 °C.

Die Umwandlung des Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkoniumkomplex-Precursors in die funktionelle Aluminium-, Gallium-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkoniumoxidschicht mit isolierenden Eigenschaften bzw. die Umwandlung des Rutheniumkomplex-Precursors in Rutheniumoxid bzw. die Umwandlung der Indium- und Zinnkomplex-Precursoren in die funktionelle Indiumzinnoxid-Schicht mit leitenden Eigenschaften bzw. die Umwandlung der Indium-Gallium-Zink- und Zinnkomplex-Precursoren in die funktionale Oxidschicht mit halbleitenden Eigenschaften erfolgt in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform durch Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen < 400 nm. Bevorzugt liegt die Wellenlänge zwischen 150 und 380 nm. Der Vorteil bei der UV-Bestrahlung liegt darin, dass die dadurch hergestellten Aluminiumoxid, Galliumoxid, Neodymoxid, Rutheniumoxid, Magnesiumoxid-, Hafniumoxid-, Zirkoniumoxid-, Indiumzinnoxid- sowie Indium-Gallium-Zinkoxid oder Zink-Zinnoxid-Schichten eine geringere Oberflächenrauhigkeit aufweisen. Eine erhöhte Rauhigkeit der Oberflächen würde nämlich für die dünnen nachfolgenden Schichten eine erhöhte Gefahr bedeuten, dass diese Schichten nicht homogen ausgebildet werden können und damit elektrisch nicht funktionell sind (z.B. Kurzschluss durch eine schadhafte dielektrische Schicht).

Aluminiumoxid-, Galliumoxid-, Neodymoxid, Magnesiumoxid-, Hafniumoxid- oder Zirkoniumoxid-Schichten, die aus den entsprechenden Precursoren hergestellt werden, zeigen zwischen zwei Leitern eine Durchschlagspannung >0.1 MV/cm. Bevorzugt sind Durchschlagspannungen zwischen 1 und 10 MV/cm.
Die Bestimmung der Durchschlagspannung kann mittels der in DIN EN ISO 2376:2009-07 beschriebenen Mess- und Auswerteverfahren erfolgen.

Vorzugsweise besitzt die Indium-Zinnoxid-Schicht (ITO-Schicht) einen spezifischen Widerstand (bestimmt durch Vierpunktmessung) von < 10^{-3}

Ohm·cm. Bevorzugt sind spezifische Widerstände zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Ohm·cm.
Die Leitfähigkeit kann mittels Viersonden-Gleichstromverfahren bestimmt werden. Dieses Messverfahren ist in DIN 50431 oder ASTM F43-99 beschrieben.

Vorzugsweise besitzen die Indium-Gallium-Zinkoxid-Schichten (IGZO) oder die Zink-Zinnoxid- Schichten (ZTO) eine Ladungsträgermobilität > 10^{-3} cm^2/Vs. Bevorzugt sind Ladungsträgermobilitäten von 0.1 bis 10 cm^2/Vs. Die Charakterisierung und Bestimmung von Kenngrößen halbleitender Materialien kann mittels der in IEEE 1620 beschriebenen Mess- und Auswerteverfahren erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplexes bzw. Precursors zur Herstellung einer oder mehrerer funktioneller Schichten im Feldeffekttransistor.

Das Substrat kann erfindungsgemäß sowohl ein festes Substrat wie Glas, Keramik, Metall oder ein Kunststoffsubstrat als auch ein flexibles Substrat insbesondere Kunststofffolie oder Metallfolie sein. Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein flexibles Substrat (Folie) eingesetzt.

Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Precursor-Lösungen auf das Substrat durch Verfahren wie Dipcoating, Spincoating und Inkjet-Drucken bzw. Flexo-/Tiefdruck ist dem Fachmann bekannt (siehe M.A. Aegerter, M. Menning; Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2004), wobei das Inkjet-Drucken bzw. Flexo-/Tiefdruck erfindungsgemäß bevorzugt ist.

Unter dem Begriff „Feldeffekttransistor (FET)" ist eine Gruppe von unipolaren Transistoren zu verstehen, bei denen im Gegensatz zu den bipolaren Transistoren nur ein Ladungstyp am Stromtransport beteiligt ist- abhängig von der Bauart Elektronen oder Löcher bzw. Defektelektronen.
Die am weitesten verbreitete Art des FET ist der MOSFET (Metall-Oxid-Halbleiter FET)
Der FET verfügt über drei Anschlüsse:

- Source (engl. für „Zufluss", „Quelle")
- Gate (engl. für „Tor", „Gatter")
- Drain (engl. für „Abfluss")

Beim MOSFET ist auch ein vierter Anschluss Bulk (Substrat) vorhanden. Dieser wird bei Einzeltransistoren bereits intern mit dem Source-Anschluss verbunden und nicht extra beschaltet.
Erfindungsgemäß umfasst der Begriff „FET" generell folgende Typen von Feldeffekttransistoren:

- Sperrschicht-Feldeffekt-Transistor (JFET)
- Schottky-Feldeffekt-Transistor (MESFET)
- Metalloxidhalbleiter-FET (MOSFET)
- High Electron Mobility Transistor (HEMT)
- Ionen-Sensitiver Feldeffekt-Transistor (ISFET)
- Dünnschichttransistor (TFT)

Erfindungsgemäß bevorzugt ist der TFT, mit dem großflächige elektronische Schaltungen hergestellt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gedrucktes elektronisches Bauelement welches folgende dünne Schichten aufweist:

- ein festes oder flexibles, leitfähiges Substrat oder ein isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate)

- einen Isolator enthaltend ein Aluminium-, Gallium-,Neodym-, Magnesium-, Hafnium-oder Zirkonium-oxid erhältlich aus dem entsprechenden Precursor, des metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkoniumkomplexes, der mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthält
- mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
- einen Halbleiter.

Die Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkonium-oxid-Schicht hat eine Dicke von 15 nm bis 1 µm, vorzugsweise 30 nm bis 750 nm. Die Schichtdicke ist abhängig von der jeweils verwendeten Beschichtungstechnik und deren Parametern. Im Falle von Spincoating sind dies beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeit und -dauer.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gedrucktes elektronisches Bauelement welches folgende dünne Schichten aufweist:

- ein festes oder flexibles, leitfähiges Substrat oder ein isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate) enthaltend ein Indium-Zinn-oxid (ITO) erhältlich aus den entsprechenden Precursoren, der metallorganischen Indium- und Zinnkomplexe, die mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthalten,
- einen Isolator
- mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
- einen Halbleiter.

Die Indium-Zinn-Oxid-Schicht (ITO-Schicht) hat eine Dicke von 15 nm bis 1 µm, vorzugsweise 100 nm bis 500 nm. Die Schichtdicke ist abhängig von der jeweils verwendeten Beschichtungstechnik und deren Parametern. Im

Falle von Spincoating sind dies beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeit und -dauer.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gedrucktes elektronisches Bauelement welches folgende dünne Schichten aufweist:

- ein festes oder flexibles, leitfähiges Substrat oder ein isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate)
- einen Isolator
- mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
- einen Halbleiter. Der Halbleiter soll aus einer multinären, amorphen Phase aus Indium-Gallium-Zinkoxid (IGZO) oder aber aus Zink-Zinnoxid (ZTO) bestehen, erhältlich aus den entsprechenden Precursoren, der metallorganischen Indium-, Gallium-, Zinkkomplexe bzw. der Zink- und Zinnkomplexe, die mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthalten.

Die Indium-Gallium-Zinkoxid (IGZO)- oder Zink-Zinnoxid (ZTO) -Schicht hat eine Dicke von 15 nm bis 1 µm, vorzugsweise 20 nm bis 200 nm. Die Schichtdicke ist abhängig von der jeweils verwendeten Beschichtungstechnik und deren Parametern. Im Falle von Spincoating sind dies beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeit und -dauer.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die zuvor genannten elektronischen Bauelemente aus einem Feldeffekttransistor bzw. Dünnschichttransistor, welcher aus einem Gate, einer isolierenden Schicht, einem Halbleiter und Elektroden (Drain und Source) aufgebaut ist. Bevorzugt besteht das Gate aus einem hoch-n-dotierten Silicium-Wafer, einer hoch-n-dotierten Siliciumdünnschicht, leitfähigen Polymeren (z.B. Polypyrrol-Polyaminobenzolsulfonsäure oder Polyethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonsäure (PEDOT-PSS)), leitfähigen Keramiken (z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Al, Ga oder In-dotiertes Zinnoxid (AZO, GZO, IZO)

sowie F oder Sb dotiertes Zinnoxid (FTO, ATO)) oder Metallen (z.B. Gold, Silber, Titan, Zink), je nach Ausführung als dünne Schicht oder Substratmaterial. Die dünnen Schichten können je nach Ausführung in der Anordnung unterhalb (Bottom-Gate) oder oberhalb (Top-Gate) der halbleitenden beziehungsweise der isolierenden Schicht aufgebracht sein. Bevorzugt besitzt das elektronische Bauelement eine isolierende Schicht die aus Polymeren (z.B. Poly(4-vinylphenol), Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyimiden oder Polycarbonat) oder Keramiken (z.B. Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Aluminiumoxid, Galliumoxid, Neodymoxid, Magnesiumoxid, Hafniumoxid, Zirkoniumoxid) besteht.

Bevorzugt besitzt das elektronische Bauelement eine halbleitende Schicht die aus einer halbleitenden organischen Verbindung (z.B. Polythiophen, Oligothiophen, oder Polytriarylamin) oder Keramiken (z.B. Zinkoxid, Indium-Gallium-Zinkoxid (IGZO) oder Zink-Zinnoxid (ZTO)) besteht.

Bevorzugt besitzt das elektronische Bauteil Source- und Drain-Elektroden aus einer hoch-n-dotierten Siliciumdünnschicht, leitfähigen Polymeren (z.B. Polypyrrol-Polyaminobenzolsulfonsäure oder Polyethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonsäure (PEDOT-PSS)), leitfähigen Keramiken (z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Al, Ga oder In-dotiertes Zinnoxid (AZO, GZO, IZO) sowie F oder Sb dotiertes Zinnoxid (FTO, ATO)) oder Metallen (z.B. Gold, Silber, Titan, Zink). Die Elektroden (erfindungsgemäß bevorzugt als dünne Schichten ausgeführt) können je nach Ausführung in der Anordnung unterhalb (Bottom-Contact) oder oberhalb (Top-Contact) der halbleitenden beziehungsweise der isolierenden Schicht aufgebracht sein (siehe Abbildung 8a und b).

In der oben genannten bevorzugten Ausführungsform können Gate, Isolator und Halbleiter unstrukturiert mittels Spincoating oder Dipcoating, sowie Abscheidungstechniken aus der gasförmigen oder flüssigen Phase aufgebracht werden. Weiter können Gate, Isolator, Halbleiter und

Elektroden strukturiert mittels Flexo-/Tiefdruck, Inkjetdruck sowie Abscheidungstechniken aus der gasförmigen oder flüssigen Phase aufgebracht werden. Bevorzugt sind erfindungsgemäss Druckverfahren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von elektronischen Strukturen mit Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-oxid-Schicht oder -Oberfläche sowie deren Gemische, gekennzeichnet dadurch, dass

a) Precursor-Lösungen aus dem erfindungsgemäßen metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplex sowie deren Gemische schichtartig wahlweise ein- oder mehrfach entsprechend der zu erzielenden elektronischen Struktur durch Dipcoating, Spincoating oder Inkjet-Drucken bzw. Flexo/Tiefdruck auf ein Substrat aufgebracht werden,
b) Tempern oder Trocknen der aufgebrachten Precursor-Schicht an Luft oder Sauerstoff-Atmosphäre unter Bildung einer Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium-, Zinn- oder Indiumzinnoxid-Schicht oder Oberfläche,
c) abschließend die aufgebrachte elektronische Struktur mit einer isolierenden Schicht versiegelt werden kann sowie kontaktiert und komplettiert wird.

Durch dieses Verfahren werden sowohl elektronische Bauelemente als auch die Verbindungen einzelner Bauelemente in integrierten Schaltungen hergestellt.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können,

sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden.

Beispiel 1: Herstellung des Magnesiumoxid-Precursors Bis[2-(Methoxyimino)propanoato]-Magnesium

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (6.60 g, 60 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (5.01 g, 60 mmol) in 100 mL Wasser wird unter Rühren Kaliumhydrogencarbonat (12.02 g, 120 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für weitere 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird Magnesiumnitrat-Hexahydrat (7.69 g, 30 mmol) zugegeben und noch eine Stunde gerührt. Die klare Lösung wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingeengt und auf etwa 5 Grad abgekühlt. Der weisse Niederschlag, der sich gebildet hat, wird abfiltriert und aus heissem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2.60 g (34.8%) Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 2: Alkalimetallfreie Herstellung des Magnesiumoxid-Precursors Bis[2-(Methoxyimino)propanoato]-Magnesium

Alternativ dazu ist nachfolgende Reaktionsführung möglich.
Zu einer Lösung von Brenztraubensäure (10.56 g, 120mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (10.04 g, 120 mmol) in 100 mL Wasser wird Hydromagnesit (20.0 g) portionsweise zugefügt. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird für eine Stunde gerührt und nicht umgesetztes Hydromagnesit abfiltriert. Die klare Lösung wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumes eingeengt und auf etwa 5 Grad abgekühlt. Der weisse Niederschlag, der sich gebildet hat, wird abfiltriert und aus heissem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 6.50 g (43.5%) Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 3: Herstellung von undotierten Magnesiumoxid-Schichten aus dem Magnesium-Precursor mit Isolator-Eigenschaften (aus Beispiel 1 oder 2)

Das nach Beispiel 1 oder 2 hergestellte Magnesiumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschließend wird an der Luft bei Temperaturen über 210°C für 10 Minuten getempert. Die so erhaltenen Magnesiumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphen oder nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 4: Herstellung des Zirkoniumdioxid-Precursors Zirkoniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat]

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (9.90 g, 90 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (7.53 g, 90 mmol) 100 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (7.56 g, 90 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von Zirkoniumtetrachlorid (5.24 g, 22.5 mmol) in 125 mL Tetrahydrofuran gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschließend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 3,50 g. Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 5: Herstellung von Zirkoniumoxid-Schichten aus dem Zirkoniumdioxid-Precursor

Das nach Beispiel 4 hergestellte Zirkoniumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Zirkoniumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphen oder nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 6: Herstellung des Hafniumdioxid-Precursors Hafniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat]

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (9.90 g, 90 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (7.53 g, 90 mmol) 100 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (7.56 g, 90 mmol) gegeben. Nach Beendingung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von Hafniumtetrachlorid (7.21 g, 22.5 mmol) in 125 mL Tetrahydrofuran gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschliessend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 4.75 g. Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 7: Herstellung von Hafniumoxid-Schichten mit Isolator-Eigenschaften

Das nach Beispiel 6 hergestellte Hafniumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Hafniumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphem oder nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 8: Herstellung des Aluminiumoxid-Precursors Tris[2-(Methoxyimino)propanoato]-Aluminium

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (2.20 g, 20 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (1.67 g, 20 mmol) 50 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (1.68 g, 20 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von Aluminiumnitratnonahydrat (2.50 g, 6.6 mmol) in 125 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschliessend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 1.12 g (45.30 %). Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 9: Herstellung von Aluminiumoxid-Schichten mit Isolator-Eigenschaften

Das nach Beispiel 8 hergestellte Aluminiumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei

Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Aluminiumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 10: Herstellung des Galliumoxid-Precursors Tris[2-(Methoxyimino)propanoato]-Gallium

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (2.20 g, 20 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (1.67 g, 20 mmol) 50 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (1.68 g, 20 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von Galliumnitrathexahydrat (2.40 g, 6.6 mmol) in 125 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschliessend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 0.96 g (34.82 %). Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 11: Herstellung von Galliumoxid-Schichten mit Isolator-Eigenschaften

Das nach Beispiel 10 hergestellte Galliumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Galliumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse

Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 12: Herstellung des Neodymoxid-Precursors Tris[2-(Methoxyimino)propanoato]-Neodym

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (2.20 g, 20 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (1.67 g, 20 mmol) 50 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (1.68 g, 20 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von wasserfreiem Neodymtrichlorid (1.65g, 6.6 mmol) in 125 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschliessend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 1.55 g (47.83 %). Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 13: Herstellung von Neodymoxid-Schichten mit Isolator-Eigenschaften

Das nach Beispiel 12 hergestellte Neodymoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Neodymoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen Isolator-Eigenschaften.

Beispiel 14: Herstellung des Rutheniumoxid-Precursors Tris[2-(Methoxyimino)propanoato]-Ruthenium

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (2.20 g, 20 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (1.67 g, 20 mmol) 50 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (1.68 g, 20 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weissen Pulver wird eine Lösung von Rutheniumtrichloridhexahydrat (2.08g, 6.6 mmol) in 125 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschliessend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich Toluol gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 1.34 g (45.33 %). Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 15: Herstellung von Rutheniumoxid-Schichten

Das nach Beispiel 14 hergestellte Rutheniumoximat wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschliessend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Rutheniumoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus nanokristallinem Material.

Beispiel 16: Darstellung von dielektrischen Schichten

Das Beispiel zeigt die Herstellung einer dielektrischen Schicht. Auf einen leitenden hoch–n-dotierten Silicium-Wafer wird eine Schicht von Zirkoniumoxid durch Spincoaten oder Drucken aufgebracht und durch anschließendes Calcinieren bei 200°C für 10 Minuten oder UV Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten dargestellt. Nach Aufbringen einer Gegenelektrode kann der Wert für die Durchschlagspannung für die dielektrische Schicht mit 1 MV/cm ermittelt werden.

Beispiel 17: Herstellung von Dünnschichttransistoren

Das Beispiel zeigt einen Feldeffekttransistor (FET) gemäß Abbildungen 8a und 8b. Das Bauelement besteht aus einem hoch-n-dotierten Silicium-Wafer, auf den die dielektrische Schicht aufgebracht ist. Sodann wird eine halbleitende Schicht dargestellt, gefolgt von einer Elektrodenstruktur aus Metall die durch Aufdampfen des Metalls oder Drucken einer Metalltinte hergestellt wird (Abbildung 8a). Alternativ dazu kann zunächst die Herstellung der Elektrodenstruktur und danach das Aufbringen der Halbleiterschicht erfolgen (Abbildung 8b).

Beispiel 18: Herstellung des Indiumoxid-Precursors Tris[2-(Methoxyimino)propanoato]-Indium

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (2.20 g, 20 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (1.67 g, 20 mmol) 50 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (1.68 g, 20 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weißen Pulver wird eine Lösung von wasserfreiem Indiumchlorid (1.95 g, 6.6 mmol) in 125 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die so erhaltene

Suspension erneut filtriert. Anschließend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich n-Hexan gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 1.80 g (58.9 %). Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 19: Herstellung des Zinnoxid-Precursors Zinnhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat]

Zu einer Lösung von Natriumpyruvat (9.90 g, 90 mmol) und Methoxylaminhydrochlorid (7.53 g, 90 mmol) 100 mL Wasser wird in kleinen Portionen unter Rühren Natriumhydrogencarbonat (7.56 g, 90 mmol) gegeben. Nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung wird noch für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur völligen Trockene eingeengt. Zu dem so erhaltenen weißen Pulver wird eine Lösung von wasserfreiem Zinnchlorid-Pentahydrat (7.88 g. 22.5 mmol) in 250 mL Methanol gegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100 mL Aceton oder Dimethoxyethan aufgenommen und die so erhaltene Suspension erneut filtriert. Anschließend wird das Produkt aus dem Filtrat mit reichlich Diethlyether gefällt, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 3.7 g. Die so erhaltene Verbindung kann durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beispiel 20: Herstellung elektrisch leitfähiger Schichten von Indium-Zinn-Oxid (ITO)

Die nach Beispiel 18 und 19 hergestellte Indium- und Zinnoximate werden zusammen im molaren Verhältnis 90:10 in Lösung gebracht und mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschließend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 60 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 1 Stunde durchgeführt. Die so erhaltenen Indium-Zinnoxid-Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse

Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphen oder nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen elektrische Leitfähigkeit.

Beispiel 21: Herstellung halbleitender Schichten aus Indium-Gallium-Zinkoxid (IGZO)

Die nach Beispiel 10 und 18 hergestellten Indium- und/oder Galliumoximate, sowie Zinkoximate (zugänglich nach J.J. Schneider et al. Advanced Materials, 2008, 20, 3383-3387) werden in einem geeigneten molaren Verhältnis in Lösung gebracht. Geeignete molare Verhältnisse zur Herstellung halbleitender Phasen finden sich in H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 851-858; so z.B. Indium: Gallium: Zink = 1 :1 :1 oder Indium:Zink = 2:3.

Die so erhaltene Lösung wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschließend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Indium-Gallium-Zinkoxid -Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphen Material. Die Schichten besitzen halbleitende Eigenschaften.

Beispiel 22: Herstellung halbleitender Schichten aus Zink-Zinnoxid (ZTO)

Die nach Beispiel 19 hergestellten Zinnoximate sowie Zinkoximate (zugänglich nach J.J. Schneider et al. Advanced Materials, 2008, 20,3383-3387) werden zusammen in einem geeigneten Verhältnis in Lösung gebracht. Geeignet sind z.B. Zinngehalte Sn/(Sn+Zn) von 0 bis 30 Molprozent. Die Lösung wird mittels Spincoating (oder Dipcoating oder auch Inkjet-Drucken) auf ein Substrat aus Glas, Keramik oder Polymer aufgebracht. Anschließend wird an der Luft bei Temperaturen über 200°C

für 10 Minuten getempert oder UV-Bestrahlung mit 150 mW/cm^2 für 15 Minuten durchgeführt. Die so erhaltenen Zink-Zinnoxid -Filme zeigen eine gleichförmige, rissfreie, nicht-poröse Oberflächenmorphologie. In Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur bestehen die Schichten aus amorphen oder nanokristallinem Material. Die Schichten besitzen halbleitende Eigenschaften.

Beispiele 23 bis 26: Beschreibung verschiedener Coatingprozesse

In allen Fällen werden Lösungen von 10-20 Gewichtsprozent der Precursor-Verbindungen verwendet. Als Lösemittel eignen sich 2-Methoxyethanol, 2-Butanol, Methanol, Dimethylformamid oder Gemische daraus.

Die Viskosität der Drucktinten kann mit einem Rheometer, z.B. MARS Rheometer der Fa. Haake, bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt unter Normklima (DIN 50 014-23).

Dipcoating: Zuggeschwindigkeit ~1mm/sec. Als Substrate werden Glasplättchen 76x26 mm eingesetzt.

Spincoating: Für das Spincoating werden 150 µL Lösung auf das Substrat aufgetragen. Als Substrate wird Quarz 20x20 mm oder Silicium (mit Goldelektroden zur Herstellung der FET) 15x15 mm verwendet. Als Parameter für Dauer und Geschwindigkeit werden 10s bei einer Vorlaufgeschwindigkeit von 1000 rpm sowie 20 s bei der Endgeschwindigkeit von 2000 rpm gewählt.

Inkjet-Druck: Der Druckprozess kann mit dem Drucker Dimatix DMP 2831 der Firma Dimatix durchgeführt werden. Als Drucktinte wird eine Lösung von 10 Gewichtsprozent des Hafniumoxidprecursors Hafniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat] in Diethylenglycolmonoethylether verwendet, die unter Verwendung eines Spritzenfilter mit 0,2 µm Porengröße eingefüllt wird. Filme können auf Substraten wie Glass mit Beschichtung aus Indiumzinnoxid (Fa. Merck) gedruckt und durch anschließende UV

Bestrahlung (Fe dotierte Hg Lampe; Bestrahlungsdauer: 4 min bei 400 mW/cm^2) in die Keramik umgewandelt werden.

Flexo-Druck: Der Druckprozess kann mit dem Gerät IGT F1 der Fa. IGT Testing Systems durchgeführt werden.

Als Drucktinte wird eine Lösung von 10 Gewichtsprozent des Hafniumoxidprecursors Hafniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat] in Methoxyethanol verwendet. Die Auftragung von 1 ml Lösung in der Kontaktzone erfolgt manuell.

Für Rakelblech/Rasterwalze werden folgende Druckparameter gewählt:

- Anstellkraft Rasterwalze/Formzylinder 10 N
- Anstellkraft Formzylinder/Gegendruckzylinder 10 N
- Druckgeschwindigkeit 0,8m/s
- Druckform: Volltonfläche, 90% Flächendeckung
- Rasterwalze Schöpfvolumen 20 ml/m^2

Vollflächige Bedruckung kann auf Substraten wie Silicium oder Quarz erzielt werden. Nachfolgend kann der Precursor in die Keramik durch UV-Bestrahlung (Fe dotierte Hg Lampe; Bestrahlungsdauer: 7 min bei 400 mW/cm^2) umgewandelt werden.

Verzeichnis der Abbildungen

Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele (siehe Abbildungen 1 bis 8b) näher erläutert werden.

Abb. 1: zeigt die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität vom Precursorgehalt für Lösungen von Hafniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat] in Methoxyethanol. Die Messung erfolgte unter Normklima (DIN 50 014-23).

Abb. 2: zeigt eine Thermogravimetrische Analyse des Zirkonium- sowie des Hafniumhydroxo[2-(Methoxyimino)propanoat] in Sauerstoff (1= Kurve für Zirkoniumkomplex, 2 = Kurve für Hafniumkomplex). Die Abnahme der relativen Masse in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubt eine Aussage über die erforderlichen Umsetzungstemperaturen.

Abb.3: zeigt eine Analyse mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) der erfindungsgemäßen Filme aus Zirkonium-Oximat in 2-Methoxyethanol/2-Butanol durch Spincoating auf Siliciumsubstraten und Prozessierung bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 30 Minuten.
(a=Zr3d-Signal. b= N1s-Signal. c=C1s-Signal. 1=ohne weitere Prozessierung. 2=Prozessierung bei 200°C. 3=Prozessierung bei 250°C.)
Die XPS-Spektren erlauben eine Aussage über die in der Probe vorhandenen Elemente und der Oxidationsstufe, sowie über das Mengenverhältnis. Damit kann gezeigt werden, dass in den Filmen nach der Prozessierung Zirkoniumoxid vorliegt.

Abb. 4: zeigt eine Analyse mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) der erfindungsgemäßen Filme aus Magnesium-Oximat in 2-Methoxyethanol durch Spincoating auf Siliciumsubstraten und Prozessierung bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 30 Minuten.

Bei einigen Messungen wurde die Oberfläche in der Messkammer durch Sputtern gereinigt.
(a=Mg1s-Signal. b= O1s-Signal. c=C1s-Signal. 1=Prozessierung bei 210°C+Sputtern. 2=Prozessierung bei 450°C. 3=Prozessierung bei 450°C+Sputtern.)
Die XPS-Spektren erlauben eine Aussage über die in der Probe vorhandenen Elemente und der Oxidationsstufe, sowie über das Mengenverhältnis. Damit kann gezeigt werden, dass in den Filmen nach der Prozessierung Magnesiumoxid vorliegt.

Abb.5: zeigt eine Analyse mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) der erfindungsgemäßen Filme aus Hafnium-Oximat in 2-Methoxyethanol/2-Butanol durch Spincoating auf Siliciumsubstraten und Prozessierung bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 30 Minuten.
(a=Hf4f-Signal. b= N1s-Signal. c=C1s-Signal. 1= ohne Prozessierung. 2=Prozessierung bei 200°C. 3=Prozessierung bei 250°C.)
Die XPS-Spektren erlauben eine Aussage über die in der Probe vorhandenen Elemente und der Oxidationsstufe, sowie über das Mengenverhältnis. Damit kann gezeigt werden, dass in den Filmen nach der Prozessierung Hafniumoxid vorliegt.

Abb.6: zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus einer erfindungsgemäßen Schicht eines Dielektrikums. (1= Leiter-Gold oder Aluminium, 2 = Dielektrikum-Zirkoniumoxid, 3 = Leiter-Gold oder Aluminium, 4 = Substrat/Isolator-Glas)

Abb. 7: zeigt eine Strom-Spannungskurve zur Ermittlung der Durchschlagspannung im Bauteil nach Abbildung 6.
Die Strom-Spannungskurve zeigt den für ein Dielektrikum typischen Verlauf, daraus kann als wichtige Kenngröße des Materials die Durchschlagspannung bestimmt werden.

Abb. 8a: zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Dünnschicht-Feldeffekttransistors (1=Leiter (Drain und Source), 2 =Halbleiter, 3 =Dielektrikum, 4 =Leiter (Gate))
Das Bauelement weist die Elektroden in Top-Contact Anordnung auf.

Abb. 8b: zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Dünnschicht-Feldeffekttransistors (1 =Halbleiter, 2=Leiter (Drain und Source), 3 = Dielektrikum, 4 = Leiter(Gate))
Das Bauelement weist die Elektroden in Bottom-Contact Anordnung auf.

Patentansprüche

1. Precursor zum Beschichten von elektronischen Bauteilen, dadurch gekennzeichnet, dass er einen metallorganischen Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium- , Zirkonium-, Indium- und/oder Zinnkomplex sowie deren Gemische enthält, der mindestens einen Liganden aus der Klasse der Oximate enthält.

2. Precursor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand ein 2-(Methoxyimino)alkanoat, 2-(Ethoxyimino)alkanoat oder 2-(Hydroxyimino)alkanoat ist.

3. Precursor nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er druckfähig ist und in Form einer Drucktinte oder Druckpaste im gedruckten Feldeffekttransistor (FET) eingesetzt wird.

4. Gedrucktes, elektronisches Bauelement, welche folgende dünne Schichten aufweist:
   - ein festes oder flexibles leitfähiges Substrat oder ein isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate)
   - einen Isolator enthaltend ein Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Magnesium-, Hafnium- oder Zirkonium-oxid erhältlich aus dem entsprechenden Precursor nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3
   - mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
   - einen Halbleiter.

5. Gedrucktes elektronisches Bauelement, welche folgende dünne Schichten aufweist:
   - ein festes oder flexibles leitfähiges Substrat oder ein

isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate) enthaltend ein Indium-Zinn-oxid (ITO) erhältlich aus dem entsprechenden Precursor nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

- einen Isolator
- mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
- einen Halbleiter.

6. Gedrucktes elektronisches Bauelement, welche folgende dünne Schichten aufweist:
   - ein festes oder flexibles leitfähiges Substrat oder ein isolierendes Substrat mit einer leitfähigen Schicht (Gate)
   - einen Isolator
   - mindestens eine Elektrode (Drain-Elektrode)
   - einen Halbleiter enthaltend ein Indium-Gallium-Zinkoxid (IGZO) oder ein Zink-Zinnoxid (ZTO), erhältlich aus den entsprechenden Precursoren, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

7. Gedrucktes, elektronisches Bauelement nach Anspruch 4 , 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat sowohl ein festes Substrat wie Glas, Keramik, Metall oder Kunststoffsubstrat als auch ein flexibles Substrat insbesondere Kunststofffolie oder Metallfolie sein kann.

8. Verfahren zur Herstellung eines Precursors nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Oxocarbonsäure mit mindestens einem Hydroxyl- oder Alkylhydroxylamin in Gegenwart einer Base umgesetzt wird und anschließend ein anorganisches Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-Salz sowie deren Gemische zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxocarbonsäure, Oxoessigsäure, Oxopropionsäure oder Oxobuttersäure eingesetzt werden.

10. Verfahren zur Herstellung von elektronischen Strukturen mit Aluminium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Magnesium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-oxid-Schicht oder -Oberfläche sowie deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, dass

a. Precursor-Lösungen aus einem metallorganischen Aluminium-, Magnesium-, Gallium-, Neodym-, Ruthenium-, Hafnium-, Zirkonium-, Indium- und/oder Zinn-komplex sowie deren Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 schichtartig wahlweise ein- oder mehrfach entsprechend der zu erzielenden elektronischen Struktur durch Dipcoating, Spincoating oder Inkjet-Drucken bzw. Flexo/Tiefdruck auf ein Substrat aufgebracht werden,

b. Tempern oder Trocknen der aufgebrachten Precursor-Schicht an Luft oder Sauerstoff-Atmosphäre unter Bildung einer Aluminiumoxid-, Galliumoxid-, Neodymoxid-,Rutheniumoxid-, Magnesiumoxid-, Hafniumoxid-, Zirkoniumoxid-, Indiumoxid- und/oder Zinnoxid-Schicht oder -Oberfläche sowie deren Gemische,

c. abschließend die aufgebrachte elektronische Struktur mit einer isolierenden Schicht versiegelt werden kann sowie kontaktiert und komplettiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur beim Tempern $T \geq 80\ ^{\circ}C$ beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Tempern oder Trocknen durch Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen < 400 nm erfolgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumoxid-, Galliumoxid-, Neodymoxid-, Rutheniumoxid-, Magnesiumoxid-, Hafniumoxid- oder Zirkoniumoxid- Schichten zwischen zwei Leitern eine Durchschlagspannung > 0.1 MV/cm aufweisen.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Indium-Zinnoxid-Schicht (ITO-Schicht) einen spezifischen Widerstand, bestimmt durch Vierpunktmessung, von < 10^{-3} Ohm·cm aufweist.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die die Indium-Gallium-Zinkoxid-Schichten (IGZO) oder die Zink-Zinnoxid- Schichten (ZTO) eine Ladungsträgermobilität > 10^{-3} cm^2/Vs aufweisen.

16. Verwendung eines Precursors nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung einer oder mehrerer funktioneller Schichten im Feldeffekttransistor.

Abbildung 1

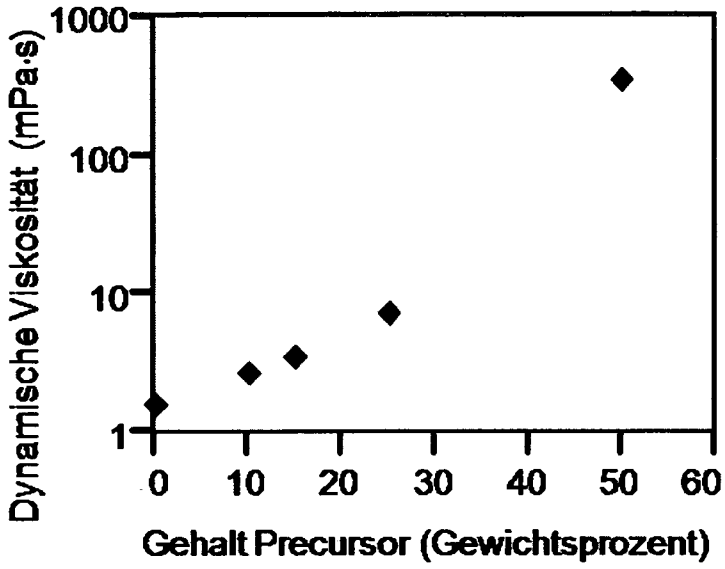


Abbildung 2

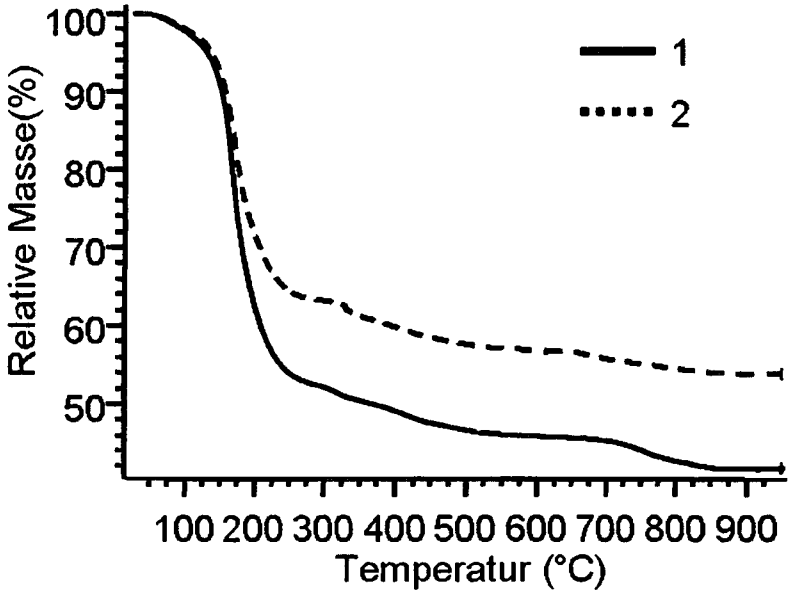


Abbildung 3

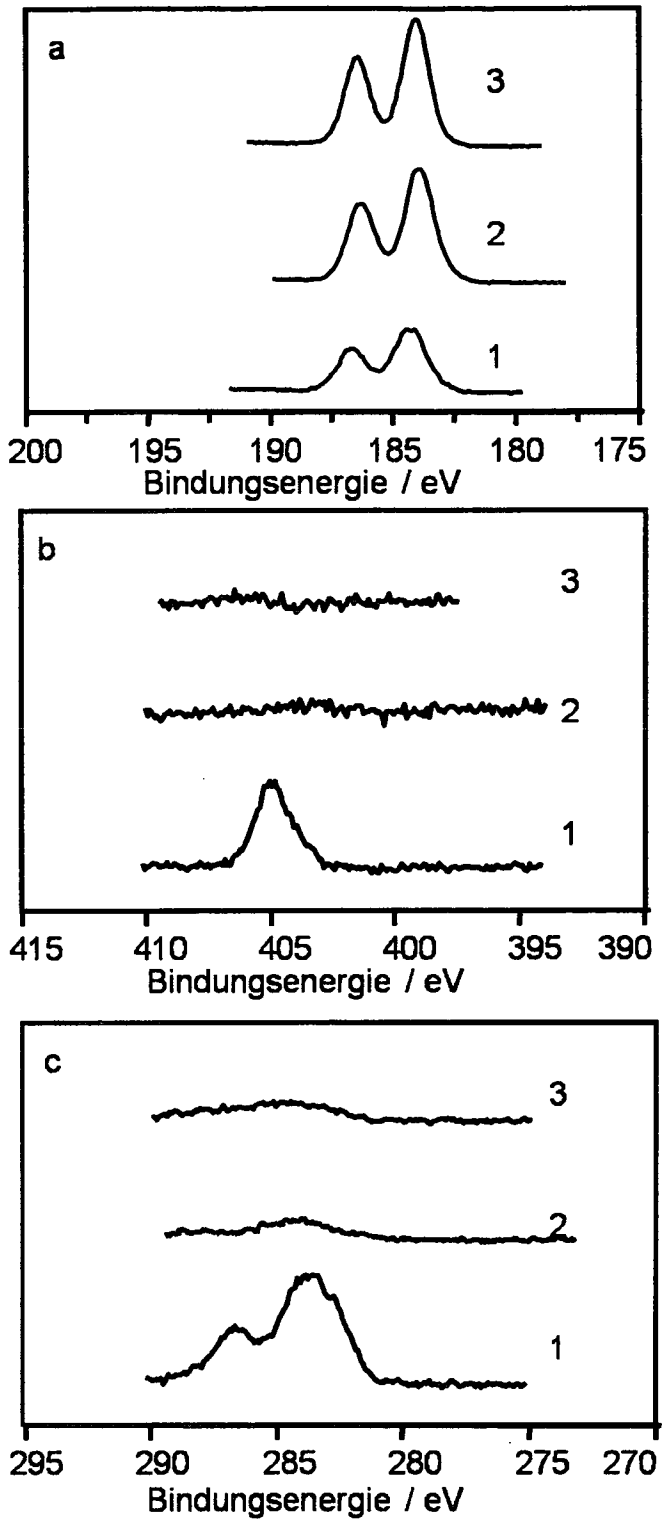

a
3
2
1
200
195
190
185
180
175
Bindungsenergie / eV
b
3
2
1
415
410
405
400
395
390
Bindungsenergie / eV
c
3
2
1
295
290
285
280
275
270
Bindungsenergie / eV

Abbildung 4

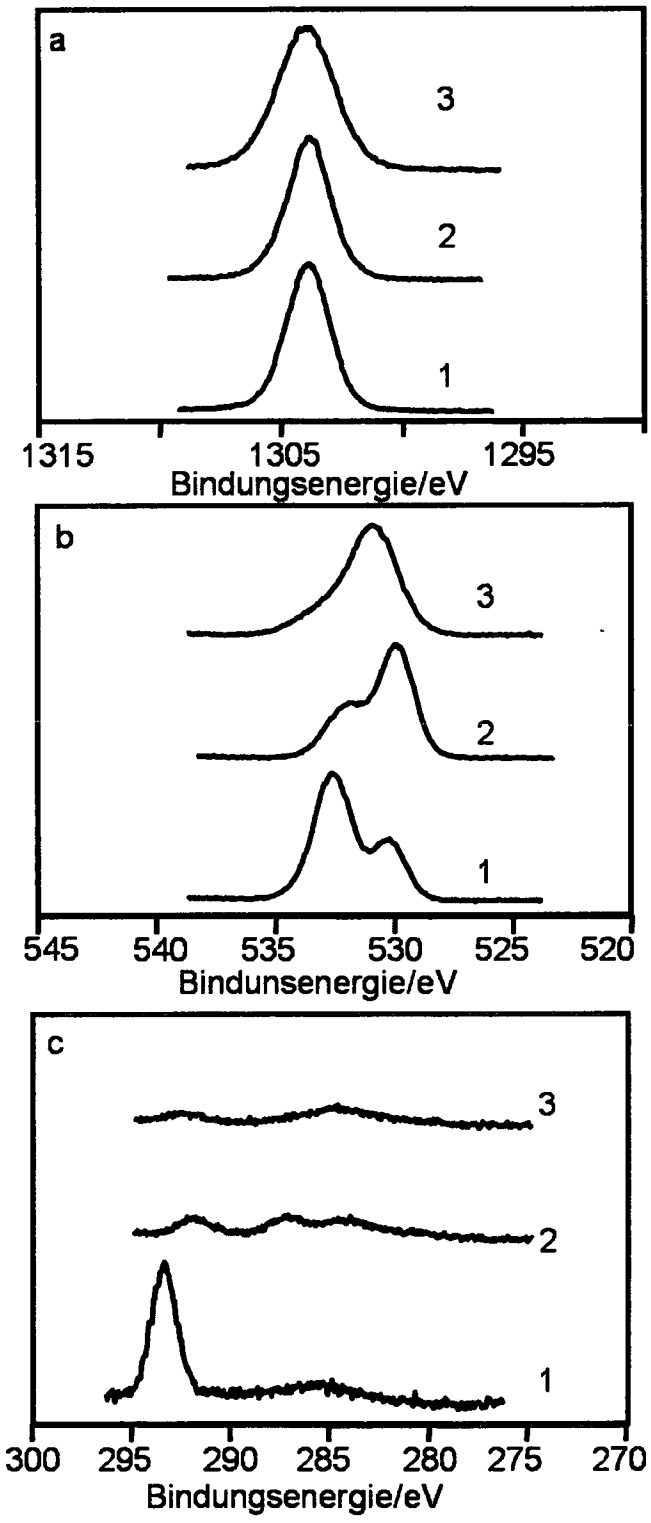

a
3
2
1
1315
1305
1295
Bindungsenergie/eV
b
3
2
1
545
540
535
530
525
520
Bindunsenergie/eV
c
3
2
1
300
295
290
285
280
275
270
Bindungsenergie/eV

Abbildung 5

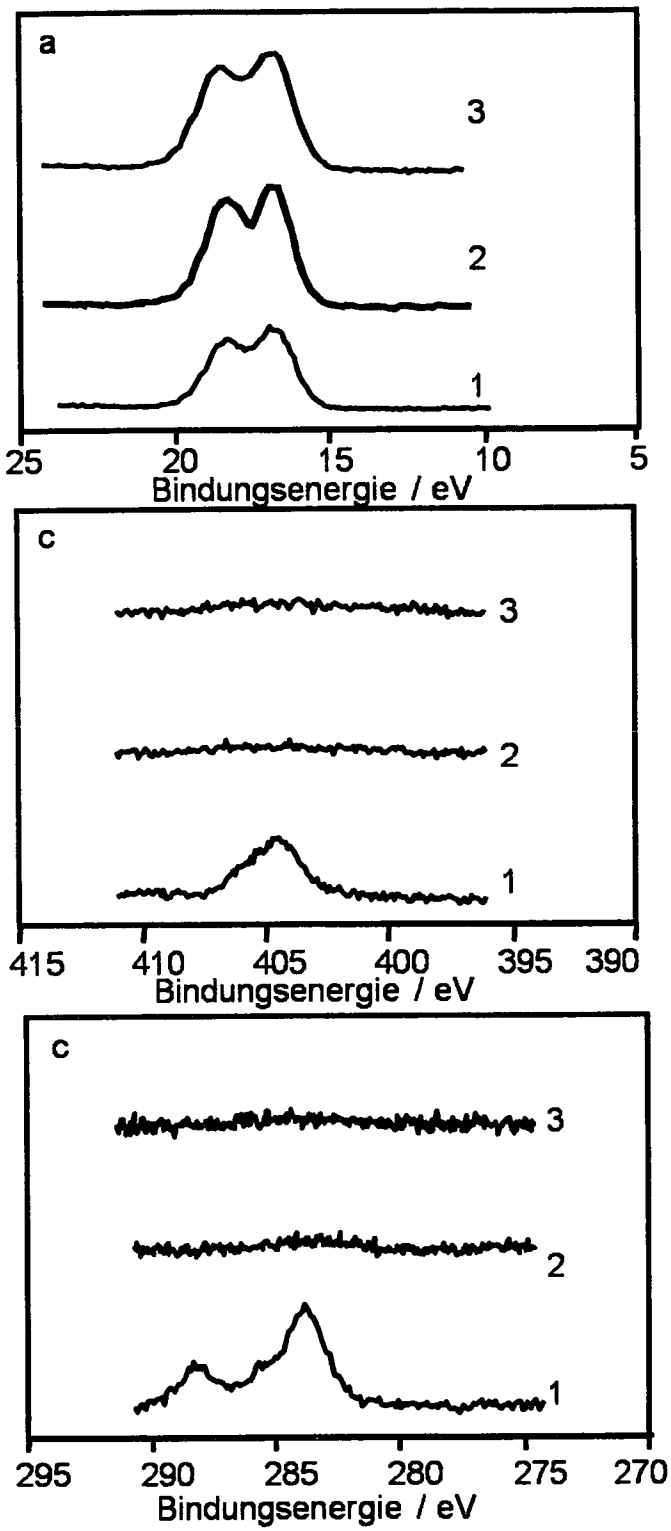

a
3
2
1
25
20
15
10
5
Bindungsenergie / eV
c
3
2
1
415
410
405
400
395
390
Bindungsenergie / eV
c
3
2
1
295
290
285
280
275
270
Bindungsenergie / eV

Abbildung 6

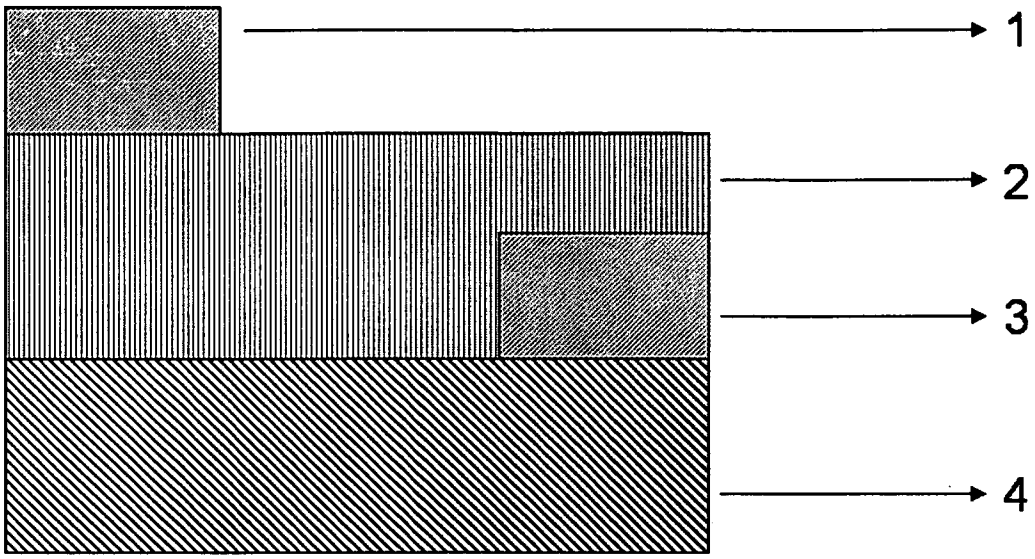


Abbildung 7

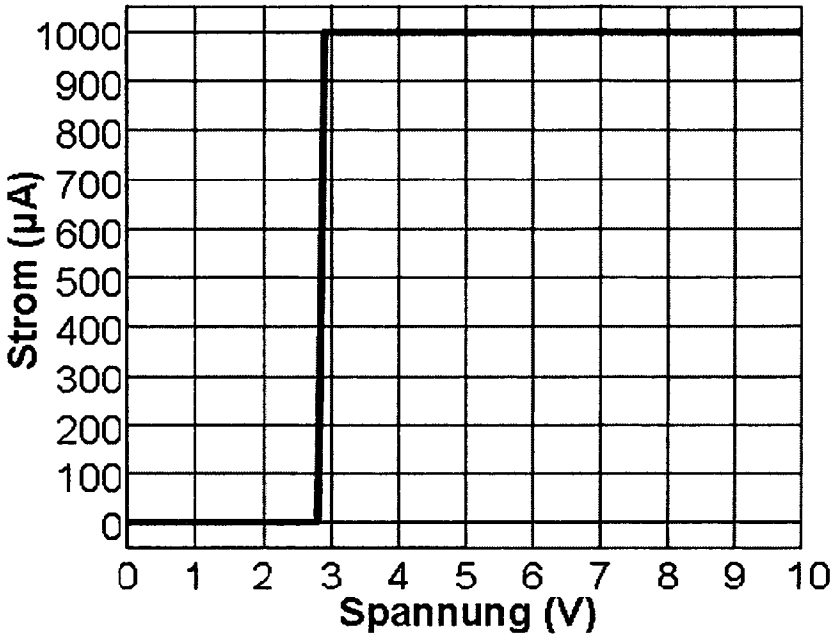

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Strom (µA)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Spannung (V)

Abbildung 8a

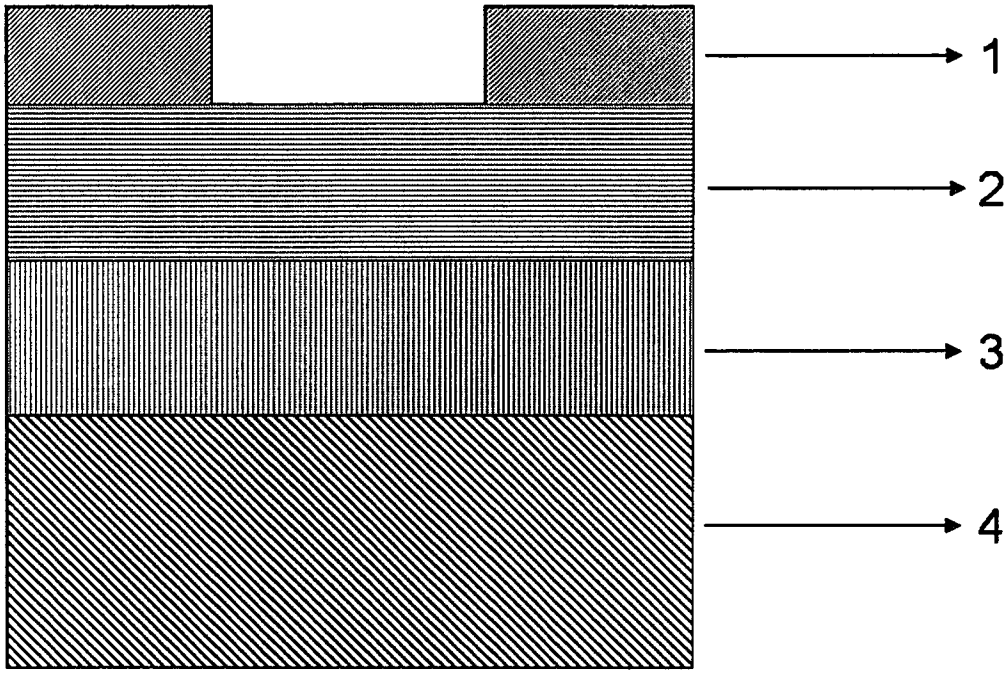
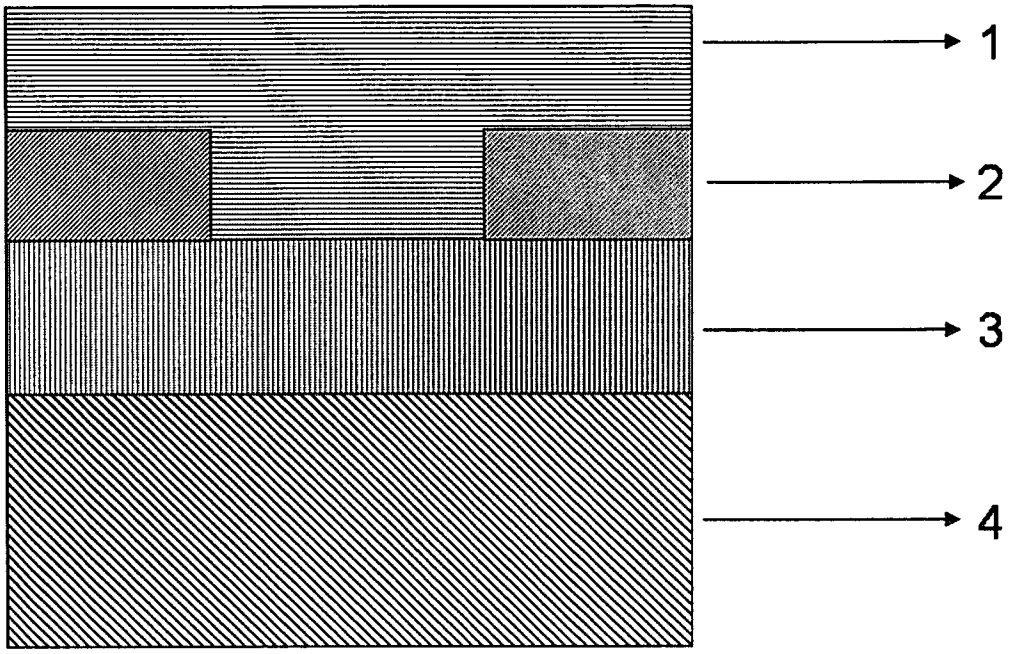


Abbildung 8b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/008821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C251/70 C23C18/12 H01L21/335 H05K3/12 H05K3/14

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)
C07C C23C H01L H05K

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, INSPEC, 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	HILL, M.R. ET AL.: "Towards new precursors for zno thin films by single source CVD:the X-ray structures and precursor properties of zinc ketoacidoximates" INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 358, 2005, pages 201-206, XP002574352 the whole document	1-16
A,P	WO 2009/010142 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KUEGLER RALF [DE]; SCHNEIDER JOERG [DE]; HOFFM) 22 January 2009 (2009-01-22) the whole document	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2010	06/04/2010

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/008821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1993, APBLETT, ALLEN W. ET AL: "Incorporation of radionuclides into mineral phases via a thermally unstable complexant ligand" XP002574350 retrieved from STN Database accession no. 119:258193 abstract & APBLETT, ALLEN W. ET AL: "Incorporation of radionuclides into mineral phases via a thermally unstable complexant ligand" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 294(SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT XVI), 123-8 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 1993, -----	1-3,8-9
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1988, KOJIMA, SHIGERU ET AL: "Preparation of iminoacetic acid derivatives as fungicides." XP002574351 retrieved from STN Database accession no. 110:71110 abstract & JP 63 162673 A (NIPPON SODA CO., LTD., JAPAN) 6 July 1988 (1988-07-06) -----	1-3,8-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/008821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009010142 A2	22-01-2009	DE 102007043920 A1	22-01-2009
JP 63162673 A	06-07-1988	JP 2556317 B2	20-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008821

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C251/70 C23C18/12 H01L21/335 H05K3/12 H05K3/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C23C H01L H05K

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, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HILL, M.R. ET AL.: "Towards new precursors for zno thin films by single source CVD:the X-ray structures and precursor properties of zinc ketoacidoximates" INORGANICA CHIMICA ACTA, Bd. 358, 2005, Seiten 201-206, XP002574352 das ganze Dokument	1-16
A,P	WO 2009/010142 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KUEGLER RALF [DE]; SCHNEIDER JOERG [DE]; HOFFM) 22. Januar 2009 (2009-01-22) das ganze Dokument	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. März 2010	06/04/2010

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1993, APBLETT, ALLEN W. ET AL: "Incorporation of radionuclides into mineral phases via a thermally unstable complexant ligand" XP002574350 gefunden im STN Database accession no. 119:258193 Zusammenfassung & APBLETT, ALLEN W. ET AL: "Incorporation of radionuclides into mineral phases via a thermally unstable complexant ligand" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 294(SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT XVI), 123-8 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 1993, -----	1-3,8-9
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1988, KOJIMA, SHIGERU ET AL: "Preparation of iminoacetic acid derivatives as fungicides." XP002574351 gefunden im STN Database accession no. 110:71110 Zusammenfassung & JP 63 162673 A (NIPPON SODA CO., LTD., JAPAN) 6. Juli 1988 (1988-07-06) -----	1-3,8-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009010142 A2	22-01-2009	DE 102007043920 A1	22-01-2009
JP 63162673 A	06-07-1988	JP 2556317 B2	20-11-1996