

(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. August 2010 (26.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/094583 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C23C 18/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/051432

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Februar 2010 (05.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102009009337.0 17. Februar 2009 (17.02.2009) 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): **HOPPE, Arne** [DE/DE]; Altenhöfener Strasse 35, 44623 Herne (DE). **MERKULOV, Alexey** [RU/DE]; Moltkestr. 8, 67059 Ludwigshafen (DE). **STEIGER, Jürgen** [DE/DE]; Umlandstraße 46, 40237 Düsseldorf (DE). **PHAM, Duy Vu** [DE/DE]; Gustavstr. 52, 46049 Oberhausen (DE). **DAMASCHEK, Yvonne** [DE/DE]; Martinistr. 4, 45657 Recklinghausen (DE). **THIEM, Heiko** [DE/DE]; Am Galgenberg 6, 45721 Haltern am See (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, 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)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2010/094583 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTING INDIUM OXIDE LAYERS, INDIUM OXIDE LAYERS PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD AND THEIR USE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HALBLEITENDER INDIUMOXID-SCHICHTEN, NACH DEM VERFAHREN HERGESTELLTE INDIUMOXID-SCHICHTEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing semiconducting indium oxide layers, in which a substrate is coated with a liquid anhydrous composition comprising a) at least one indium alkoxyde and b) at least one solvent, is optionally dried and thermally treated at temperatures greater than 250 °C. The invention also relates to the layers that can be produced according to said method and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung halbleitender Indiumoxid-Schichten, bei dem ein Substrat mit einer flüssigen, wasserfreien Zusammensetzung umfassend a) mindestens ein Indium-Alkoxid und b) mindestens ein Lösemittel beschichtet, optional getrocknet, und bei Temperaturen größer 250 °C thermisch behandelt wird, die nach diesem Verfahren herstellbaren Schichten und ihre Verwendung.

## **Verfahren zur Herstellung halbleitender Indiumoxid-Schichten, nach dem Verfahren hergestellte Indiumoxid-Schichten und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung halbleitender Indiumoxid-Schichten, über die erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Indiumoxid-Schichten sowie deren Verwendung.

Die Herstellung halbleitender elektronischer Bauteilschichten über Druckprozesse ermöglicht im Vergleich zu vielen anderen Verfahren, wie z.B. Chemical Vapor Deposition (CVD) weitaus niedrigere Produktionskosten, da die Deposition des Halbleiters hier in einem kontinuierlichen Druckprozess erfolgen kann. Darüber hinaus eröffnet sich bei niedrigen Prozesstemperaturen die Möglichkeit, auf flexiblen Substraten zu arbeiten, und gegebenenfalls (vor allem im Falle sehr dünner Schichten und insbesondere bei oxidischen Halbleitern) eine optische Transparenz der gedruckten Schichten zu erreichen. Unter halbleitenden Schichten sind hier und im folgenden Schichten zu verstehen, die Ladungsträgerbeweglichkeiten von 1 bis 50 cm<sup>2</sup>/Vs bei einem Bauteil mit einer Kanallänge von 20 µm und einer Kanalbreite von 1 cm bei 50 V Gate-Source-Spannung und 50 V Source-Drain-Spannung aufweisen.

Da das Material der über Druckverfahren herzustellenden Bauteilschicht die jeweiligen Schichteigenschaften maßgeblich bestimmt, hat seine Wahl einen bedeutsamen Einfluss auf jedes diese Bauteilschicht enthaltende Bauteil. Wichtige Parameter für gedruckte Halbleiterschichten sind ihre jeweiligen Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie die Verarbeitbarkeiten und Verarbeitungstemperaturen der bei ihrer Herstellung eingesetzten verdruckbaren Vorstufen. Die Materialien sollten eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen und aus Lösung und bei Temperaturen deutlich unter 500 °C herstellbar sein, um für eine Vielzahl von Anwendungen und Substraten geeignet zu sein. Ebenfalls wünschenswert für viele neuartige Anwendungen ist eine optische Transparenz der erzeugten halbleitenden Schichten.

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. Bislang können jedoch solche Werte durch Prozessierung aus Lösung noch nicht erreicht werden [H. Nakazawa, Y. Ito, E. Matsumoto, K. Adachi, N. Aoki, Y. Ochiai; *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 093706. und A. Gupta, H. Cao, Parekh, K.K.V. Rao, A.R. Raju, U.V. Waghmare; *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 09N513].

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. Aufgrund des großen wirtschaftlichen Interesses an ITO-beschichteten Substraten existieren mittlerweile einige, vor allem auf Sol-Gel-Techniken beruhende Beschichtungsverfahren für Indiumoxid-haltige Schichten.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten für die Herstellung von Indiumoxid-Halbleitern über Druckverfahren: 1) Partikel-Konzepte, bei denen (Nano)Partikel in verdruckbarer Dispersion vorliegen und nach dem Druckvorgang durch Sintervorgänge in die gewünschte Halbleiterschicht konvertiert werden, sowie 2) Precursor-Konzepte, bei denen mindestens ein lösliches Vorprodukt nach dem Verdrucken zu einer Indiumoxid-haltigen Schicht umgesetzt wird. Das Partikelkonzept hat zwei bedeutende Nachteile gegenüber dem Einsatz von Precursoren: Zum einen weisen die Partikel-Dispersionen eine kolloidale Instabilität auf, die die Anwendung von (in Bezug auf die späteren Schichteigenschaften nachteiligen) Dispergieradditiven erforderlich macht, zum anderen

bilden viele der einsetzbaren Partikel (z.B. aufgrund von Passivierungsschichten) nur unvollständig Schichten durch Sinterung aus, so dass in den Schichten teilweise noch partikuläre Strukturen vorkommen. An deren Partikelgrenze kommt es zu einem erheblichen Partikel-Partikel-Widerstand, welcher die Beweglichkeit der Ladungsträger verringert und den allgemeinen Schichtwiderstand erhöht.

Es gibt verschiedene Precursoren für die Herstellung von Indiumoxid-Schichten. So können neben Indiumsalzen z.B. auch Indium-Alkoxide als Precursoren für die Herstellung von Indiumoxid-haltigen Schichten eingesetzt werden.

Zum Beispiel 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]

Gegenüber Indiumsalz-Lösungen bieten Indium-Alkoxid-Lösungen den Vorteil, dass sie bei geringeren Temperaturen zu Indiumoxid-haltigen Beschichtungen umgewandelt werden können.

Indium-Alkoxide und ihre Synthese sind bereits seit den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts beschrieben. Mehrotra et al. beschreiben die Herstellung von Indium-tris-Alkoxid  $\text{In}(\text{OR})_3$  aus Indium(III)chlorid ( $\text{InCl}_3$ ) mit  $\text{Na-OR}$ , 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].

Bradley et al. berichten von einer ähnlichen Reaktion wie Mehrotra et al. und erhalten bei annähernd identischen Edukten ( $\text{InCl}_3$ , Isopropyl-Natrium) und Reaktionsbedingungen einen Indium-Oxo-Cluster mit Sauerstoff als Zentralatom [D.C. Bradley, H.

Chudzynska, D.M. Frigo, M.E. Hammond, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid; *Polyhedron* **1990**, 9, 719].

Hoffman et al. zeigen eine alternative Syntheseroute zu Indium-Isopropoxid und erhalten im Gegensatz zu Mehrotra et al. einen unlöslichen weißen Feststoff. Sie vermuten einen polymeren Stoff  $[\text{In}(\text{O-iPr})_3]_n$  [S. Suh, D. M. Hoffman; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9396-9404].

Viele Verfahren zur Herstellung von Indiumoxid-haltigen Beschichtungen über Precursorverfahren beruhen auf Sol-Gel-Techniken, bei denen aus Precursoren herstellbare Metallat-Gele durch einen Konvertierungsschritt in die entsprechenden Oxid-Schichten umgewandelt werden.

So beschreibt JP 11-106934 A (Fuji Photo Film Co. Ltd.) ein Verfahren zur Herstellung eines transparenten leitfähigen Metall-Oxid-Filmes auf einem transparenten Substrat über einen Sol-Gel-Prozess, bei dem unterhalb von 0 °C ein Metallalkoxid oder ein Metallsalz, bevorzugt ein Indiumalkoxid oder Indiumsalz, in Lösung hydrolysiert wird und dann das Hydrolysat erhitzt wird.

JP 06-136162 A (Fujimori Kogyo K.K.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Metalloxid-Filmes aus Lösung auf einem Substrat, bei dem eine Metall-Alkoxid-Lösung, insbesondere eine Indium-Isopropoxid-Lösung, zu einem Metall-Oxid-Gel umgesetzt, auf ein Substrat aufgetragen, getrocknet und mit Wärme behandelt wird, wobei vor, während oder nach dem Trocknungs- und Wärmebehandlungsschritt mit UV-Strahlung bestrahlt wird.

Auch JP 09-157855 A (Kansai Shin Gijutsu Kenkyusho K.K.) beschreibt die Herstellung von Metalloxid-Filmen aus Metall-Alkoxid-Lösungen über eine Metall-Oxid-Sol-Zwischenstufe, die auf das Substrat aufgebracht und durch UV Strahlung in das jeweilige Metalloxid umgewandelt werden. Bei dem resultierenden Metalloxid kann es sich um Indiumoxid handeln.

CN 1280960 A beschreibt die Herstellung einer Indium-Zinn-Oxid-Schicht aus Lösung über ein Sol-Gel-Verfahren, bei dem ein Gemisch von Metall-Alkoxiden in einem Lösemittel gelöst, hydrolysiert und dann zur Beschichtung eines Substrates mit nachfolgender Trocknung und Härtung eingesetzt wird.

Die Sol-Gel-Verfahren haben jedoch gemein, dass ihre Gele entweder aufgrund der hohen Viskosität nicht für den Einsatz bei Druckprozessen geeignet sind und/oder, insbesondere im Falle gering konzentrierter Lösungen, die resultierenden Indiumoxid-haltigen Schichten Inhomogenitäten und somit schlechte Schicht-Parameter aufweisen. Unter einer Inhomogenität wird im vorliegenden Fall eine Kristallbildung in einzelnen Domänen verstanden, die an der Oberfläche zu Rauigkeiten von über  $R_{ms} = 5 \text{ nm}$  (quadratische Rauheit; englisch *rms-roughness = root-mean-squared roughness*: Wurzel des Mittelquadrates; gemessen über Atomic Force Microscopy) führt. Diese Rauigkeit wirkt sich zum einen nachteilig auf die Schichteigenschaften der Indiumoxid-haltigen Schicht (es resultieren vor allem zu geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten für Halbleiter-Anwendungen) und zum anderen nachteilig für das Aufbringen weiterer Schichten zur Erzeugung eines Bauteils aus.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Sol-Gel-Techniken wird in JP 11-106935 A (Fuji Photo Film Co. Ltd.) ein Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Metall-Oxid-Filmes auf einem transparenten Substrat beschrieben, bei dem zur Erzielung von Härtungstemperaturen unterhalb von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , bevorzugt unterhalb von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , eine Beschichtungszusammensetzung enthaltend ein Metall-Alkoxid und/oder ein Metallsalz auf einem transparenten Substrat thermisch getrocknet und anschließend mit UV- oder VIS-Strahlung konvertiert wird.

Die bei diesem Verfahren eingesetzte Konvertierung über elektromagnetische Strahlung hat jedoch den Nachteil, dass die resultierende Schicht an der Oberfläche wellig und uneben ist. Dieses resultiert aus der Schwierigkeit, eine gleichmäßige und gleichförmige Strahlungsverteilung auf dem Substrat zu erreichen.

JP 2007-042689 A beschreibt Metallalkoxid-Lösungen, die zwingend Zinkalkoxide enthalten und weiterhin 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.

Reine Indiumoxid-Filme können jedoch mit den in JP 2007-042689 A beschriebenen Metall-Alkoxid-Lösungen und Verfahren nicht hergestellt werden. Darüber hinaus neigen im Gegensatz zu Indiumoxid-Zinnoxid-Schichten reine Indiumoxid-Schichten zu der bereits erwähnten (Teil-)Kristallisation, die zu einer verminderten Ladungsträgerbeweglichkeit führt.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem bekannten Stand der Technik ein Verfahren zur Herstellung von Indiumoxid-Schichten bereitzustellen, das die Nachteile des dargelegten Standes der Technik vermeidet, und insbesondere bei noch verhältnismäßig geringen Temperaturen halbleitende, transparente Indiumoxid-Schichten mit hoher Homogenität und geringer Rauigkeit (insbesondere eine Rauigkeit  $\leq 5$  nm Rms) erzeugt und das bei Druckprozessen einsetzbar ist.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung halbleitender Indiumoxid-Schichten, bei dem ein Substrat mit einer flüssigen, wasserfreien Zusammensetzung umfassend a) mindestens ein Indium-Alkoxid und b) mindestens ein Lösemittel beschichtet, optional getrocknet, und bei Temperaturen größer 250 °C thermisch behandelt wird.

Unter einer Indiumoxid-Schicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist dabei eine aus den erwähnten Indiumalkoxiden herstellbare, metallhaltige Schicht zu verstehen, die im Wesentlichen Indiumatome bzw. -ionen aufweist, wobei die Indiumatome bzw. -ionen im Wesentlichen oxidisch vorliegen. Gegebenenfalls kann die Indiumoxid-Schicht auch

noch Carben- bzw. Alkoxid-Anteile aus einer nicht vollständigen Konvertierung aufweisen.

Diese erfindungsgemäß herstellbaren halbleitenden Indiumoxid-Schichten weisen Ladungsträgerbeweglichkeiten zwischen 1 und 50 cm<sup>2</sup>/Vs (gemessen bei 50 V Gate-Source-Spannung, 50 V Drain-Source-Spannung, 1 cm Kanalbreite und 20 µm Kanallänge) auf, wobei diese über das Modell der „Gradual Channel Approximation“ bestimmt werden können. Hierzu werden die von klassischen MOSFETs bekannten Formeln verwendet. Im linearen Bereich gilt:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu \left( U_{GS} - U_T - \frac{U_{DS}}{2} \right) U_{DS} \quad (1)$$

wobei  $I_D$  der Drain-Strom,  $U_{DS}$  die Drain-Source-Spannung,  $U_{GS}$  die Gate-Source-Spannung,  $C_i$  die flächennormierte Kapazität des Isolators,  $W$  die Breite des Transistorkanals,  $L$  die Kanallänge des Transistors,  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit und  $U_T$  die Schwellenspannung sind.

Im Sättigungsbereich gilt eine quadratische Abhängigkeit zwischen Drain-Strom und Gate-Spannung, die vorliegend zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwendet wird:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu (U_{GS} - U_T)^2 \quad (2)$$

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) flüssig vorliegen. Wasserfreie Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, die weniger als 200 ppm H<sub>2</sub>O aufweisen. Entsprechende Trocknungsschritte, die zur Einstellung

entsprechend niedriger Wassergehalte der Lösemittel führen, sind dem Fachmann bekannt.

Das Indium-Alkoxid ist bevorzugt ein Indium(III)-alkoxid. Weiter bevorzugt handelt es sich bei dem Indium(III)-alkoxid um ein Alkoxid mit mindestens einer C1- bis C15-Alkoxy- oder -Oxyalkylalkoxygruppe, besonders bevorzugt mindestens einer C1- bis C10-Alkoxy- oder -Oxyalkylalkoxy-gruppe. Ganz besonders bevorzugt ist das Indium(III)-Alkoxid ein Alkoxid der generischen Formel  $\text{In}(\text{OR})_3$ , in der R eine C1- bis C15-Alkyl- oder -Alkyloxyalkylgruppe, noch weiter bevorzugt eine C1- bis C10-Alkyl- oder -Alkyloxyalkylgruppe darstellt. Besonders bevorzugt ist dieses Indium(III)-Alkoxid  $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  oder  $\text{In}(\text{O}(\text{CH}_3)_3)_3$ . Noch weiter bevorzugt wird  $\text{In}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  (Indiumisopropoxid) eingesetzt.

Das Indium-Alkoxid liegt bevorzugt in Anteilen von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung vor.

Die Formulierung enthält weiterhin mindestens ein Lösemittel, d.h. die Formulierung kann sowohl ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel enthalten. Vorzugsweise in der erfindungsgemäßen 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, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Tetralin, Ethylbenzoat

und Diethylether. Ganz besonders bevorzugte Lösemittel sind Isopropanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, tert-Butanol und Toluol sowie ihre Gemische.

Bevorzugt weist die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung zur Erzielung einer besonders guten Verdruckbarkeit 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 Zimmertemperatur 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 PE oder PET.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft ein Beschichtungsverfahren ausgewählt aus Druckverfahren (insbesondere Flexo/Gravur-Druck, Inkjet-Druck, Offset-Druck, digitalem Offset-Druck und Siebdruck), Sprühverfahren, Rotationsbeschichtungsverfahren („Spin-coating“) und Tauchverfahren („Dip-coating“). Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Druckverfahren 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 Konvertierung zu Indiumoxid erfolgt erfindungsgemäß durch Temperaturen von größer als 250 °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 Konvertierung kann weiterhin dadurch unterstützt werden, dass während der thermischen Behandlung UV-, IR- oder VIS-Strahlung eingestrahlt oder das beschichtete Substrat mit Luft bzw. Sauerstoff behandelt wird. Ebenfalls ist es möglich, die nach dem Beschichtungsschritt erhaltene Schicht vor der thermischen Behandlung in Kontakt mit Wasser und/oder Wasserstoffperoxid zu bringen und diese in einem Zwischenschritt zunächst zu einem Metallhydroxid umzuwandeln, bevor die thermische Umwandlung erfolgt.

Die Güte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schicht kann weiterhin durch eine an den Konvertierungsschritt anschließende kombinierte Temperatur- und Gasbehandlung (mit  $H_2$  oder  $O_2$ ), Plasmabehandlung (Ar-,  $N_2$ ,  $O_2$  oder  $H_2$ -Plasma), Laser-Behandlung (mit Wellenlängen im UV-, VIS- oder IR-Bereich) oder eine Ozon-Behandlung weiter verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin über das erfindungsgemäße Verfahren herstellbare Indiumoxid-Schichten.

Die über das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Indiumoxid-Schichten eignen sich weiterhin vorteilhaft für die Herstellung elektronischer Bauteile, insbesondere die Herstellung von (Dünnschicht)Transistoren, Dioden oder Solarzellen.

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

**Beispiel 1:** Einfluß von Wasser**Erfindungsgemäßes Beispiel**

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 µl einer 5 Gew.-% Lösung von Indium(III)-Isopropoxid in Isopropanol per Spin-Coating (2000 rpm) beschichtet. Um Wasser auszuschließen, wurden trockene Lösemittel (mit weniger als 200 ppm Wasser) verwendet und die Beschichtung weiterhin in einer Glove-Box (bei weniger als 10 ppm H<sub>2</sub>O) durchgeführt.

Nach dem Beschichtungsvorgang wurde das beschichtete Substrat an der Luft bei einer Temperatur von 350 °C eine Stunde lang getempert .

**Vergleichsbeispiel:**

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 unter den gleichen Bedingungen wie zuvor ausgeführt mit 100 µl einer 5 Gew.-% Lösung von Indium(III)-Isopropoxid in Isopropanol per Spin-Coating (2000 rpm) beschichtet, mit dem Unterschied, dass keine getrockneten Lösemittel verwendet wurden (Wassergehalt > 1000 ppm) und die Beschichtung nicht in der Glove-Box, sondern an Luft durchgeführt wurde.

Nach dem Beschichtungsvorgang wurde das beschichtete Substrat an der Luft bei einer Temperatur von 350 °C eine Stunde lang getempert.

Abbildung 1 zeigt eine SEM-Aufnahme der resultierenden In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht der erfindungsgemäßen Beschichtung, Abbildung 2 eine entsprechende SEM-Aufnahme des Vergleichsbeispiels. Deutlich zu erkennen ist die wesentlich geringere Rauigkeit der erfindungsgemäßen Schicht. Weiterhin sind die Schichten des Vergleichsbeispiels wesentlich inhomogener als die des erfindungsgemäßen Beispiels.

Die erfindungsgemäße Beschichtung zeigt eine Ladungsträgerbeweglichkeit von 2,2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (bei 50 V Gate-Source-Spannung, 50 V Source-Drain-Spannung, 1 cm Kanalbreite und 20  $\mu\text{m}$  Kanallänge). Demgegenüber beträgt die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Schicht des Vergleichsbeispiels nur 0,02  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (bei 50 V Gate-Source-Spannung, 50 V Source-Drain-Spannung, 1 cm Kanalbreite und 20  $\mu\text{m}$  Kanallänge).

### Beispiel 2: Temperatureinfluß

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 unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit 100  $\mu\text{l}$  einer 5 Gew.-% Lösung von Indium(III)-Isopropoxid in Isopropanol per Spin-Coating (2000 rpm) beschichtet.

Nach dem Beschichtungsvorgang wurde das beschichtete Substrat an der Luft bei verschiedenen Temperaturen über Zeiten von einer Stunde getempert. Es resultieren unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten (gemessen bei 50 V Drain-Gate-Spannung, 50 V Source-Drain-Spannung, 1 cm Kanalbreite und 20  $\mu\text{m}$  Kanallänge), die in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt sind:

**Tabelle 1:** Ladungsträgerbeweglichkeiten

Temperatur [°C]	Ladungsträgerbeweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
150	0.06
200	0.065
260	1.20
295	1.1
350	2.2

Bei einem Temperierungsschritt mit Temperaturen unterhalb von 250 °C resultiert kein einsetzbarer Halbleiter. Erst durch eine Temperierung bei einer Temperatur von größer als 250 °C wird ein geeigneter Halbleiter erzeugt.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung halbleitender Indiumoxid-Schichten, bei dem
  - ein Substrat
  - mit einer flüssigen, wasserfreien Zusammensetzung umfassend
    - a) mindestens ein Indium-Alkoxid und
    - b) mindestens ein Lösemittelbeschichtet, optional getrocknet, und bei Temperaturen größer 250 °C thermisch behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium-Alkoxid ein Indium(III)-alkoxid ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium(III)-alkoxid ein Alkoxid mit mindestens einer C1- bis C15-Alkoxy- oder -Oxyalkylalkoxygruppe, bevorzugt mindestens einer C1- bis C10-Alkoxy- oder -Oxyalkylalkoxy gruppe ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium(III)-Alkoxid ein Alkoxid der generischen Formel  $\text{In}(\text{OR})_3$ , in der R eine C1- bis C15-Alkyl- oder -Alkyloxyalkylgruppe, noch weiter bevorzugt einer C1- bis C10-Alkyl- oder -Alkyloxyalkylgruppe ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium(III)-Alkoxid  $\text{In}(\text{OR})_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  oder  $\text{In}(\text{O}(\text{CH}_3)_3)_3$ , bevorzugt  $\text{In}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Indium-Alkoxid in Anteilen von 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung vorliegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Lösemittel ein aprotisches oder schwach protisches Lösemittel ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Lösemittel Isopropanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, tert-Butanol oder Toluol ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Viskosität von 1 mPa·s bis 10 Pa·s aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Glas, Silicium, Siliciumdioxid, einem Metall- oder Übergangsmetalloxid oder einem polymeren Material besteht.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung über ein Druckverfahren, Sprühverfahren, Rotationsbeschichtungsverfahren oder ein Tauchverfahren erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung bei Temperaturen von 250 °C bis 360 °C erfolgt.
13. Indiumoxid-Schicht, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 12.
14. Verwendung mindestens einer Indiumoxid- Schicht nach Anspruch 13 zur Herstellung elektronischer Bauteile, insbesondere zur Herstellung von (Dünnschicht)Transistoren, Dioden oder Solarzellen.

**Abbildungen:**

Abbildung 1:

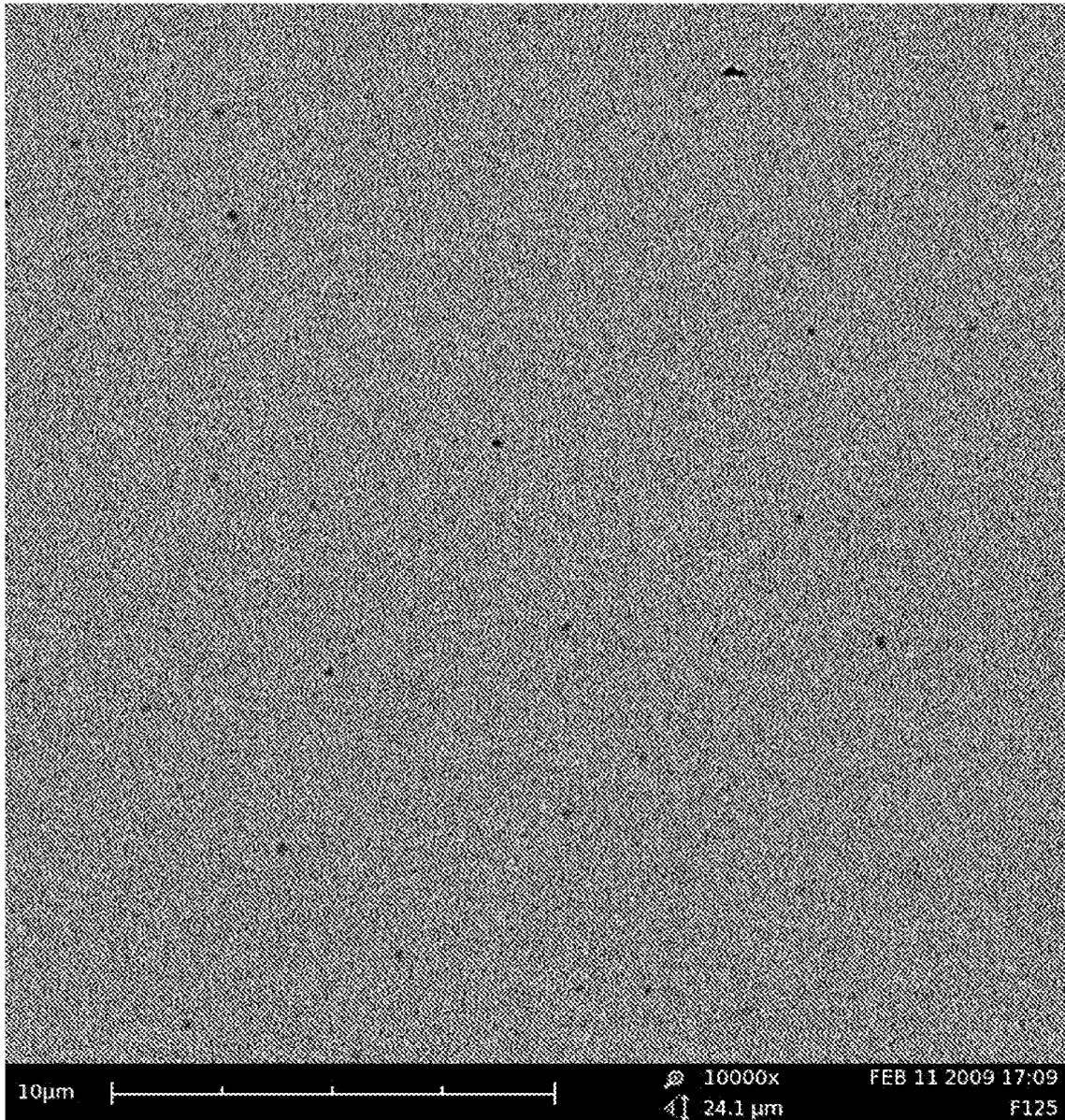
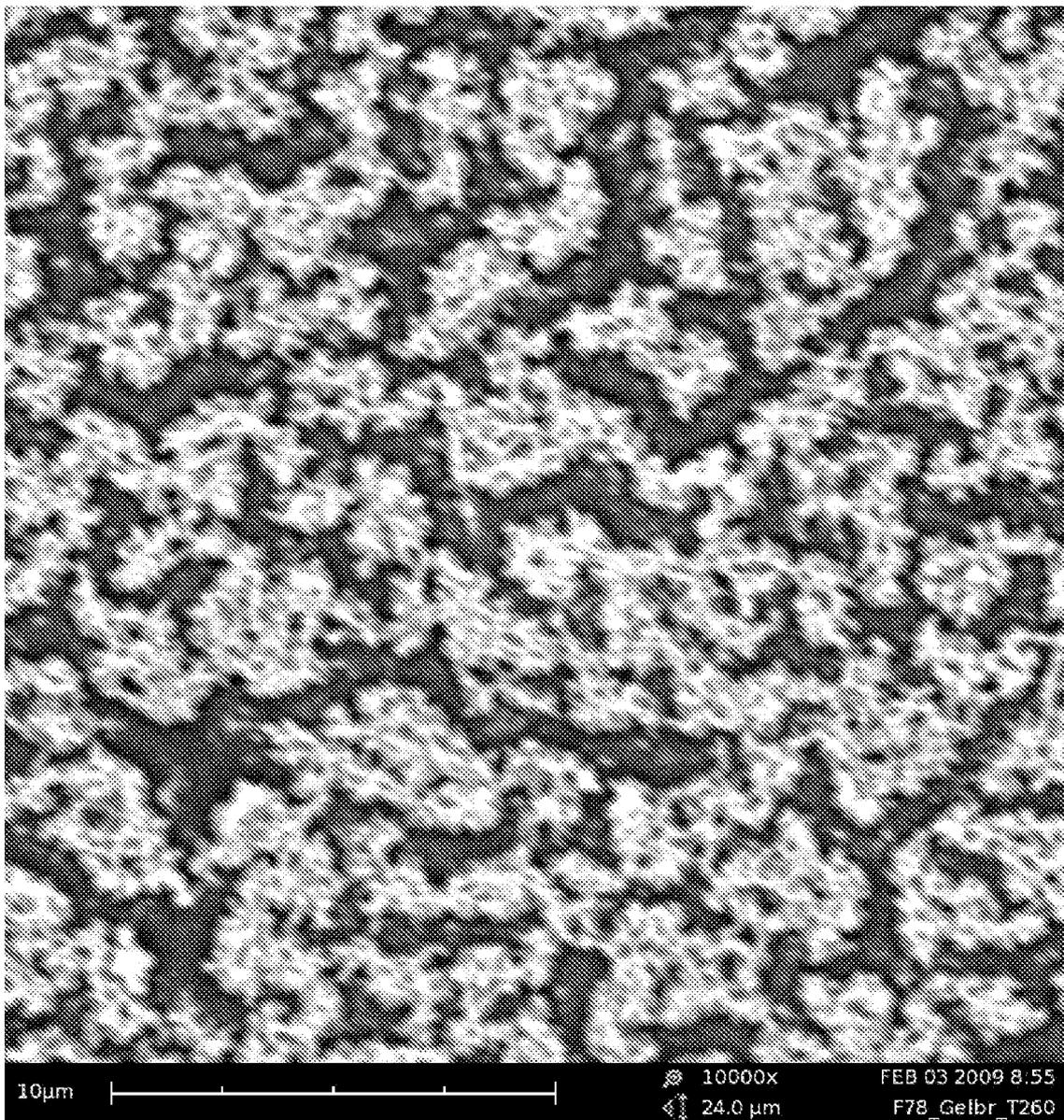


Abbildung 2:



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/051432

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. 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)  
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, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007 042689 A (FUJIFILM HOLDINGS CORP) 15 February 2007 (2007-02-15) the whole document -----	1-14
X	WO 2008/113632 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LUETHGE THOMAS [DE]; FUEGEMANN RITA [DE]; IN) 25 September 2008 (2008-09-25) the whole document -----	1-14

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

12 July 2010

Date of mailing of the international search report

26/07/2010

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

Ramos Flores, Cruz

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/051432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2007042689	A	15-02-2007	NONE
WO 2008113632	A1	25-09-2008	
		CN 101270238 A	24-09-2008
		DE 102007013181 A1	25-09-2008
		US 2008233378 A1	25-09-2008

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/051432

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C23C18/12  
ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2007 042689 A (FUJIFILM HOLDINGS CORP) 15. Februar 2007 (2007-02-15) das ganze Dokument	1-14
X	WO 2008/113632 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LUETHGE THOMAS [DE]; FUEGEMANN RITA [DE]; IN) 25. September 2008 (2008-09-25) das ganze Dokument	1-14

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2010	26/07/2010

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  Ramos Flores, Cruz
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2010/051432**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2007042689 A	15-02-2007	KEINE	
WO 2008113632 A1	25-09-2008	CN 101270238 A	24-09-2008
		DE 102007013181 A1	25-09-2008
		US 2008233378 A1	25-09-2008