



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I600726 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102120530

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : *C09D5/00 (2006.01)* *C01G15/00 (2006.01)*
C07F5/00 (2006.01) *H01L51/00 (2006.01)*

(30)優先權：2012/06/13 德國 102012209918.2

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：史堤格 喬根 STEIGER, JUERGEN (DE)；弗林 丹尼斯 FRUEHLING, DENNIS (DE)；馬可洛夫 艾力克席 MERKULOV, ALEXEY (RU)；霍普 爾恩 HOPPE, ARNE (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 318806

TW 201124345A1

TW 201219407A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

製造含氧化銦層之方法

PROCESS FOR PRODUCING INDIUM OXIDE-CONTAINING LAYERS

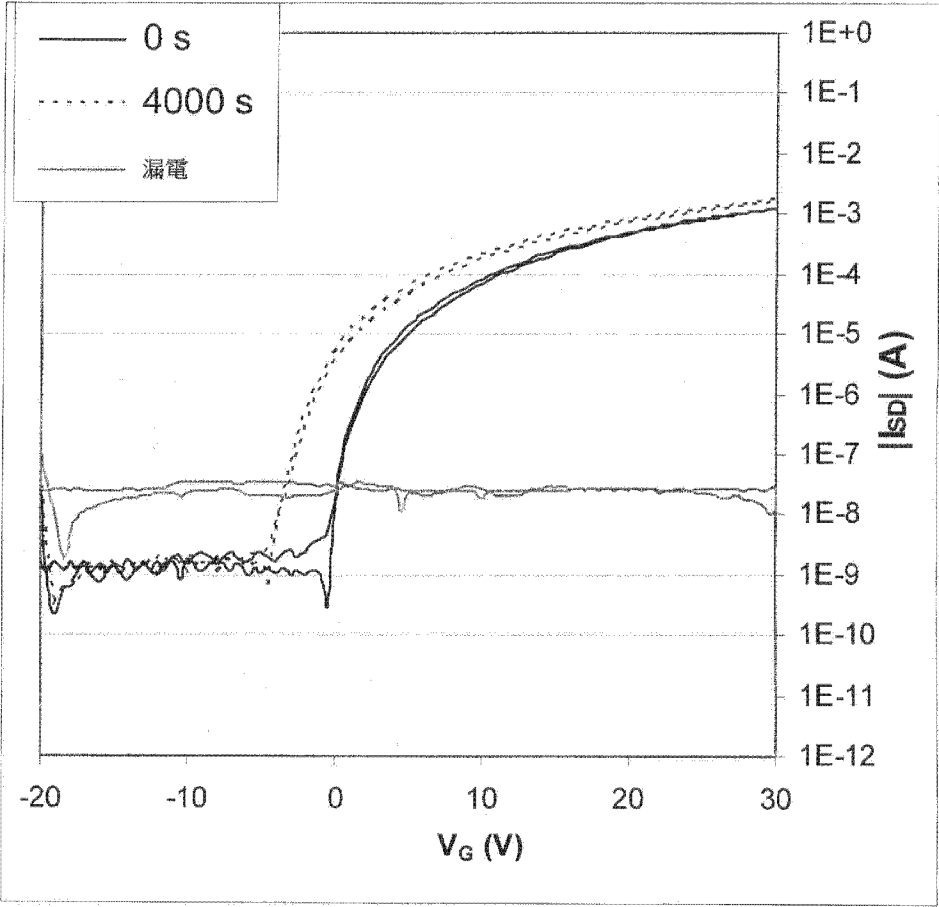
(57)摘要

本發明關於一種製造含氧化銦層之液相方法，其中將包含至少一種通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 之側氧基烷氧化銦(其中 $x=3-25$ ， $y=1-10$ ， $z=3-50$ ， $a=0-25$ ， $b=0-20$ ， $c=1-20$ ， $d=0-25$ ， $e=0, 1$ ， $M=In$ ， R, R', R'' =有機基團， $X=F, Cl, Br, I$ 及 $Y=-NO_3, -NO_2$ ，其中 $b+c=1-20$)及至少一種溶劑的組成物，施加於基材上，隨意地予以乾燥，並轉化成含氧化銦層，本發明亦關於該通式之側氧基烷氧化銦，關於包含彼等之塗料組成物，關於可藉由根據本發明之方法製造之層及關於其用途。

The present invention relates to a liquid phase process for producing indium oxide-containing layers, wherein a composition comprising at least one indium oxo alkoxide of the generic formula $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ where $x=3-25$, $y=1-10$, $z=3-50$, $a=0-25$, $b=0-20$, $c=1-20$, $d=0-25$, $e=0, 1$, $M=In$, R, R', R'' =organic radical, $X=F, Cl, Br, I$ and $Y=-NO_3, -NO_2$, where $b+c=1-20$, and at least one solvent is applied to a substrate, optionally dried and converted to an indium oxide-containing layer, to the indium oxo alkoxides of said generic formula, to coating compositions comprising them, to the layers producible by the process according to the invention and to the use thereof.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

公告本

※申請案號：102120530

※申請日：102 年 06 月 10 日

※IPC 分類：C09D 5/00 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造含氧化銦層之方法

Process for producing indium oxide-containing layers

【中文】

本發明關於一種製造含氧化銦層之液相方法，其中將包含至少一種通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 之側氧基烷氧化銦（其中 $x=3-25$ ， $y=1-10$ ， $z=3-50$ ， $a=0-25$ ， $b=0-20$ ， $c=1-20$ ， $d=0-25$ ， $e=0、1$ ， $M=In$ ， $R、R'、R''=$ 有機基團， $X=F、Cl、Br、I$ 及 $Y=-NO_3、-NO_2$ ，其中 $b+c=1-20$ ）及至少一種溶劑的組成物，施加於基材上，隨意地予以乾燥，並轉化成含氧化銦層，本發明亦關於該通式之側氧基烷氧化銦，關於包含彼等之塗料組成物，關於可藉由根據本發明之方法製造之層及關於其用途。

【 英文 】

The present invention relates to a liquid phase process for producing indium oxide-containing layers, wherein a composition comprising at least one indium oxo alkoxide of the generic formula $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ where $x = 3 - 25$, $y = 1 - 10$, $z = 3 - 50$, $a = 0 - 25$, $b = 0 - 20$, $c = 1 - 20$, $d = 0 - 25$, $e = 0, 1$, $M = \text{In}$, $R, R', R'' =$ organic radical, $X = \text{F, Cl, Br, I}$ and $Y = -\text{NO}_3, -\text{NO}_2$, where $b + c = 1 - 20$, and at least one solvent is applied to a substrate, optionally dried and converted to an indium oxide-containing layer, to the indium oxo alkoxides of said generic formula, to coating compositions comprising them, to the layers producible by the process according to the invention and to the use thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序、請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製造含氧化銦層之方法

Process for producing indium oxide-containing layers

【技術領域】

本發明關於一種製造含氧化銦層之方法，關於可用於該方法中之前驅物及塗料組成物，關於可藉由該方法製造之層及關於其用途。

【先前技術】

氧化銦（氧化銦（III）， In_2O_3 ），由於介於 3.6 與 3.75 eV 之間的大能帶隙（於氣相沉積層測量）[H. S. Kim, P. D. Byrne, A. Facchetti, T. J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12580-12581]，而為一種有前景的半導體。數百奈米厚度的薄膜可另外在 550 nm 下具有大於 90% 之在可見光譜範圍內的高透明度。在極高度有序之單晶氧化銦晶體中，另外有可能測得高達 $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電荷載子遷移率。

氧化銦常特別與氧化錫（IV）（ SnO_2 ）一起用作半導體性混合氧化物 ITO。由於 ITO 層的較高導電性與在可見光譜範圍內的相同透明度，所以其應用之一係在於液晶顯示器（LCD）領域，尤其作為“透明電極”。該等常經摻雜

之金屬氧化物層在工業上係特別藉由在高真空下的高成本蒸氣沉積方法來製造。

含氧化銦層及其製備（尤其是 ITO 層和純氧化銦層及其製備）因此對半導體及顯示器工業極其重要。

在含氧化銦層之合成方面所討論之可能反應物及前驅物包括許多化合物種類。實例包括銦鹽。例如，Marks 等人描述使用由 InCl_3 及溶解在甲氧基乙醇中的鹼性單乙醇胺（MEA）所組成之前驅物溶液製造之組件。在旋轉塗佈溶液之後，藉由在 400°C 下的熱處理而獲得對應之氧化銦層。[H.S. Kim, P.D. Byrne, A. Facchetti, T.J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12580-12581 及補充資訊]。

在別處，氧化銦合成所討論之可能反應物或前驅物為烷氧化銦。烷氧化銦為由至少一個銦原子、至少一個式 $-\text{OR}$ （ R =有機基團）之烷氧化物基和隨意的一或多個有機基團 $-\text{R}$ 、一或多個鹵素基團及/或一或多個 $-\text{OH}$ 或 $-\text{OROH}$ 基團所組成之化合物。

與氧化銦形成無關之可能用途，先前技術描述各種烷氧化銦及側氧基烷氧化銦。與已提及之烷氧化銦比較，側氧基烷氧化銦亦具有至少一個與銦原子直接結合或橋聯至少兩個銦原子的另外氧基團（側氧基團）。

Mehrotra 等人描述從氯化銦（III）（ InCl_3 ）與 Na-OR 製造三烷氧化銦 In(OR)_3 ，其中 R 為甲基、乙基、異丙基、正-、第二-、第三-丁基及戊基。[S. Chatterjee, S. R. Bindal, R. C. Mehrotra; *J. Indian Chem. Soc.* 1976, 53

867]。

Carmalt 等人之評論文章 (Coordination Chemistry Reviews 250 (2006), 682-709) 描述各種烷氧化和芳氧化鎂 (III) 及銦 (III) , 其中某些亦可利用烷氧化基而以橋聯存在。另外提出者為式 $\text{In}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ (更具體言而言為 $[\text{In}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$) 之以側氧基為中心的簇集, 其為側氧基烷氧化物且不可從 $[\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ 製造。

N. Turova 等人之評論文章 Russian Chemical Reviews 73(11), 1041-1064(2004)概述金屬側氧基烷氧化物之合成法、性質及結構, 金屬側氧基烷氧化物在該文中被視為經由溶膠-凝膠技術製造氧化材料的前驅物。除了許多其他的化合物之外, 描述 $[\text{Sn}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{10}(\text{O}^i\text{BuOH})_2]$ 、已提及之化合物 $[\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ 及 $[\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OR})_4]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Pr}^i$) 之合成及結構。

N. Turova 等人之文章 Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 17-23 (1994)提出對於烷氧化物的研究結果, 烷氧化物在該文中被視為發展烷氧化物及以烷氧化物為主之粉末的溶膠-凝膠法之科學基礎。在這種情況下, 亦有據稱為“異丙氧化銦”的討論, 發現其為具有中心氧原子及 5 個周圍金屬原子的式 $\text{M}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ 之側氧基烷氧化物, 其亦描述於 Carmalt 等人之文章中。

Bradley 等人於 Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 1258-1259 中描述此化合物之合成法及其晶體結

構。該等作者進一步研究導致此化合物的形成不可歸因於中間形成之 $\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 的水解之結果（Bradley 等人之 *Polyhedron* 第 9 冊，第 5 號，第 719-726 頁，1990）。Suh 等人之 *J. Am. Chem. Soc.* 2000，122，9396-9404 另外發現：此化合物不可藉由熱途徑而從 $\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 製造。而且，Bradley（Bradley 等人之 *Polyhedron* 第 9 冊，第 5 號，第 719-726 頁，1990）發現：此化合物不能被昇華。

金屬氧化物層原則上可經由各種方法製造。

一種製造金屬氧化物層的方式係以濺鍍技術為基礎。然而，該等技術具有必須在高真空下進行的缺點。另一缺點在於以此方式所製造之薄膜具有許多氧缺陷，使其不可能確立層的受控制且可重現之化學計量，從而導致所製造之層的不良性質。

原則上用於製造金屬氧化物層的另一方式係以化學氣相沉積法為基礎。例如，可能經由氣相沉積法從氧化銦前驅物（諸如烷氧化銦或側氧基烷氧化銦）製造含氧化銦層。例如 US 6,958,300 B2 教示在以氣相沉積法（例如，CVD 或 ALD）製造半導體或金屬氧化物層中使用至少一種通式 $\text{M}^1_q(\text{O})_x(\text{OR}^1)_y$ 之金屬有機氧化物前驅物（烷氧化物或側氧基烷氧化物）（ $q=1-2$ ； $x=0-4$ ， $y=1-8$ ， M^1 = 金屬，例如 Ga、In 或 Zn， R^1 = 有機基團；當 $x=0$ 時為烷氧化物，當 $x \geq 1$ 時為側氧基烷氧化物）。然而，所有的氣相沉積方法均具有以下缺點：此等方法：i) 在熱反應型的情況中，需要使用非常高的溫度，或 ii) 在以電磁輻射之

形式導入分解前驅物所需之能量的情況中，需要高能量密度。在此兩種情況中，只可能用非常高程度的裝置複雜性以受控制且均勻的方式引入分解前驅物所需之能量。

有利地，金屬氧化物層因此利用液相法製造，亦即利用在轉化成金屬氧化物之前包含至少一種方法步驟之方法，其中將欲塗佈之基材以至少一種金屬氧化物的前驅物之液體溶液塗佈，及隨意地接著乾燥及轉化。應瞭解金屬氧化物前驅物意謂一種可熱分解或以電磁輻射分解之化合物，以此可使在氧或其他氧化物質之存在或不存在下形成含金屬氧化物之層。金屬氧化物前驅物的重要例子為例如金屬烷氧化物或金屬側氧基烷氧化物。原則上，層可 i) 藉由溶膠-凝膠法製造，其中所使用之金屬烷氧化物先在水的存在下以水解及接著縮合而轉化成凝膠，且接著轉化成金屬氧化物，或 ii) 經由轉化從非水性溶液製造。

從來自液相之烷氧化銦製造含氧化銦層亦形成先前技術的一部分。

經由溶膠-凝膠法在大量的水存在下從烷氧化銦製造含氧化銦層形成先前技術的一部分。WO 2008/083310 A1 描述在基材上製造無機層或有機/無機混合層之方法，其中將金屬烷氧化物（例如，通式 $R^1M-(OR^2)_{y-x}$ 中之一者）或其預聚合物施加於基材，且接著將所得金屬烷氧化物層在水的存在下並與其反應而硬化。可使用的金屬烷氧化物可包括銦、鎂、錫或鋅之烷氧化物。然而，藉由此方法可製造之含氧化銦層是非常不均勻的、不具備滿意的電氣性

質且另外，更具體地說，對於大氣影響和電應力沒有足夠的穩定性。

JP 2007-042689 A 描述可含有烷氧化銦之金屬烷氧化物溶液，且亦描述使用該等金屬烷氧化物溶液製造半導體組件之方法。金屬烷氧化物膜係經熱處理且轉化成氧化物層。然而，該等系統也未供給足夠均勻的膜，具有足夠好的電氣性質及對於大氣影響和電應力之足夠穩定性。純氧化銦層不可另外以其中所述之方法製造。

WO 2010/094581 A1 描述烷氧化銦於從無水溶液製造含氧化銦層之用途。雖然所得層比利用溶膠-凝膠方法製造的層更為均勻，但烷氧化銦使用於無水系統中仍具有含烷氧化銦調配物轉化成含氧化銦層在所得層中沒有產生足夠好的電氣性質或對於大氣影響和電應力之足夠穩定性的缺點。

WO 2011/072887 A1 揭示一種製造通式 InX(OR)_2 之鹵素二烷氧化銦的方法，及 WO 2011/073005 A2 揭示一種使用包含至少一種該鹵素二烷氧化銦 InX(OR)_2 之組成物製造含氧化銦層的液相方法。然而，所得含烷氧化銦層-即使電氣性質已改良優於迄今引用的先前技術-仍沒有足夠好的電氣性能或對於大氣影響和電應力之足夠穩定性。此可能是因為氯殘餘物歸咎於導致滿足在所得金屬氧化物半導體中氧之價且因此電子遷移率減少（Jeong 等人，J. Phys. Chem. C 2011，115，11773-11780）。

根據 WO 2010/122274 A1，金屬氧化物半導體之穩定

性可藉由添加鹼金屬或鹼土金屬增加，但所得層沒有良好半導體性質。

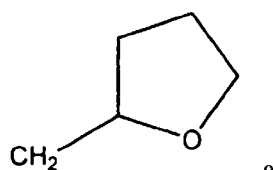
最後，WO 2011/020781 A1 描述一種使用包含通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$ 之側氧基烷氧化銦的組成物製造含氧化銦層之液相方法，其導致具有經控制的均均且具再現性化學計量、高均勻性及較佳電氣性質的氧化銦層。然而，一缺點為此等含氧化銦層仍然不會產生足夠好的電氣性質且特別是不會產生對於大氣影響（更具體地說對於氧及/或存在於大氣中的水）及電應力之足夠穩定性（更具體地說在負偏壓應力中仍不足之穩定性）。

【發明內容】

本發明之目的因此為提供一種製造含氧化銦層之方法，其避免先前技術的缺點。更具體地說，提供一種導致具有經控制的均均且具再現性化學計量、高均勻性、良好電氣性能及對於大氣影響和電應力之良好穩定性的氧化銦層之方法。

此目的係藉由一種製造含氧化銦層之液相方法達成，其中一種組成物，其包含 i) 至少一種通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 之側氧基烷氧化銦，其中 $M=In$ ， $x=3-25$ ， $y=1-10$ ， $z=3-50$ ， $a=0-25$ ， $b=0-20$ ， $c=1-20$ ， $d=0-25$ ， $e=0、1$ ， $R、R'、R''=$ 有機基團， $X=F、Cl、Br、I$ ， $Y=-NO_3、-NO_2$ ，其先決條件為 $b+c=1-20$ ，及 ii) 至少一種溶劑係施加於基材上，隨意地予以乾燥，並

轉化成含氧化銦層。較佳 R、R'和 R''基團為 C1-C15-烷基、-烷氧基烷基、-芳基或-氧基芳基烷基（其中字首 C1-C15 在各情形中表示具有 1 至 15 個碳原子的基團），及特佳 R、R'和 R''基團為 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 及



根據本發明之用於製造含氧化銦的層之液相方法是一種包含至少一個方法步驟之方法，其中以含有至少一種金屬氧化物前驅物之液體溶液塗佈該待塗佈之基材，接著任意地予以乾燥。更具體地說，此操作不是濺鍍或 CVD 操作。根據本發明之液相方法可用非水性組成物或以用水性組成物之溶膠-凝膠法進行。根據本發明之方法較佳地為一種無水方法。金屬氧化物前驅物應了解為表示一種以熱或用電磁輻射可分解之化合物，可在有或沒有氧或其他氧化物存在下用其形成含金屬氧化物層。在本發明的情況下液體組成物應了解為表示該等在 SATP 條件（“標準周圍溫度及壓力”； $T=25^\circ\text{C}$ 及 $p=1013\text{ hPa}$ ）下及施加於待塗佈之基材時為液態形式者。非水溶液或無水組成物在此及後文了解為表示一種不具有大於 200 ppm 之 H_2O 的溶液或調配物。對應地，水性組成物具有較高的水含量。

根據本發明方法之方法產物，該含氧化銦層係了解為

表示包含銦原子或實質上呈氧化物形態之銦離子的含金屬-或半金屬層。隨意地，該含氧化銦層也可包含來自所形成之副產物的不完全轉化或不完全移除之碳烯、鹵素或烷氧化物成分。此含氧化銦層可為純氧化銦層，即忽略任何碳烯、烷氧化物或鹵素成分，其可基本由銦原子及/或呈氧化物形態之銦離子所構成，或包含某比例的本身可以元素或氧化物形式存之其他金屬。為了獲得純氧化銦層，根據本發明之方法中較佳地應僅使用側氧基烷氧化銦化合物及隨意地烷氧化銦。相比之下，為了獲得除了含銦前驅物以外也包含其他金屬之層，也可能使用呈 0 氧化態之金屬的前驅物（以製造含有不帶電荷形式之其他金屬的層）或金屬氧化物前驅物（例如其他金屬烷氧化物或側氧基烷氧化物）。

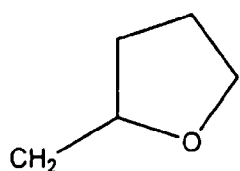
迄今在文獻中沒有描述可被製造的通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 之本發明前驅物可（例如）藉由 $AgNO_3$ 或具有離子傾向及其陽離子在反應介質與在先前技術中已經知道的化合物 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$ （其中 $x=3-25$ ， $y=1-10$ ， $z=3-50$ ， $a=0-25$ ， $b=0-20$ ， $c=0、1$ ， $d=0-25$ ， $M=In$ ， $R、R'、R''=$ 有機基團，及 $X=F、Cl、Br、I$ ）形成難溶氯化物化合物之化合物的反應製備。亦適合者為 $In_6O_2X_6(OR)_6(R'CH(O)COOR'')_2(HOR)_x(HNR''')_y$ （其參照 WO 2012/010427 A1）或 $In_7O_2(OH)(OR)_{12}X_4(ROH)_x$ （參照 WO 2012/010464 A1）與相同試劑之反應。亦適合者為根

據 WO 2011/072887 A1 從通式 InX(OR)_2 之含鹵素的鹵素二烷氧化銦合成。

特別穩定層可用基本上不再有任何鹵素殘餘物之側氧基烷氧化銦達成，即用該等通式

$\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z[\text{O}(\text{R}'\text{O})_c\text{H}]_a\text{X}_b\text{Y}_c[\text{R}''\text{OH}]_d$ 之化合物（其中 $b=0$ ）達成。

較佳地，該側氧基烷氧化銦為通式 $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z\text{Y}_c$ 中之一者，其中 $x=3-20$ ， $y=1-8$ ， $z=3-25$ ， $c=1-20$ ， $\text{OR}=\text{C1-C15-}$ 烷氧基、-氧基烷基烷氧基、-芳氧基或-氧基芳基烷氧基， $\text{Y}=-\text{NO}_3$ ，及更佳通式 $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z\text{Y}_c$ 中之一者，其中 $x=3-15$ ， $y=1-5$ ， $z=10-20$ ， $c=4-10$ ， $\text{R}=-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 及/或



及 $\text{Y}=-\text{NO}_3$ 。這些具有適用於製造具有對於大氣影響和電應力之特別好的穩定性層之優點。

非常特佳者為一種方法，其中所使用之該側氧基烷氧化銦係可從通式 $\text{In}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 之反應物製得。

當側氧基烷氧化銦用作唯一金屬氧化物前驅物時，根據本發明之方法特適合於製造化銦層。當唯一金屬氧化物前驅物具有通式 $\text{In}_6\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_6$ 時，產生非常特別適合的層。

該至少一種側氧基烷氧化銦存在比例較佳為 0.1 至 15

重量%，更佳 1 至 10 重量%，最佳 2 至 5 重量%，以該組成物的總質量為基準計。

該組成物進一步含有至少一種溶劑，即該組成物可含有溶劑或不同溶劑之混合物。根據本發明之方法較佳可使用於調配物中者為非質子性及弱質子性溶劑，即該等選自非質子性非極性溶劑之群組（即烷類、經取代之烷類、烯類、炔類、含或不含脂族或芳族取代基的芳烴類、鹵化烴類、四甲基矽烷之群組）、選自非質子性極性溶劑之群組（即醚類、芳族醚類、經取代的醚類、酯類或酸酐類、酮類、三級胺類、硝基甲烷、DMF（二甲基甲醯胺）、DMSO（二甲亞砜）或碳酸仲丙酯）、及弱質子性溶劑（即醇類、一級和二級胺類及甲醯胺）。特佳可使用之溶劑為醇類以及甲苯、二甲苯、苯甲醚、1,3,5-三甲苯、正己烷、正庚烷、參（3,6-二氧雜庚基）胺（TDA）、2-胺甲基四氫呋喃、苯乙醚（phenetole）、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、苯甲酸甲酯、N-甲基-2-吡咯酮（NMP）、四氫萘、苯甲酸乙酯及二乙醚。非常特佳的溶劑為甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃甲醇、1-甲氧基-2-丙醇、第三丁醇和甲苯，及其混合物。

為了達成特別好的印刷性或可塗佈性，根據本發明的方法中使用之組成物依據 DIN 53019 第 1 和 2 部分測定，及於 20°C 測量，較佳具有 1 mPa.s 至 10 Pa.s 的黏度，更特別的是 1 mPa.s 至 100 mPa.s。對應黏度可藉由添加聚合物、纖維素衍生物或 SiO₂（可以例如 Aerosil 商標名獲

得)來確立，且特佳是利用 PMMA、聚乙烯醇、胺基甲酸酯增稠劑或聚丙烯酸酯增稠劑來確立。

根據本發明之方法中所使用之基材較佳是由玻璃、矽、二氧化矽、金屬氧化物或過渡金屬氧化物、金屬或聚合性材料(尤其是 PI 或 PET)所組成的基材。

根據本發明之方法特別有利的是一種選自印刷方法(尤其是快乾/凹版印刷、噴墨印刷、平版印刷、數位平版印刷和網版印刷)、噴塗方法、旋塗方法(“旋轉塗佈”)、浸漬法(“浸塗”)之塗佈方法，及選自半月板塗佈(meniscus coating)、狹縫塗佈、狹縫模具式塗佈及淋幕式塗佈之方法。根據本發明之塗佈方法最佳為印刷方法。

在塗佈之後及轉化之前，可將經塗佈之基材另外乾燥。為此目的之對應措施及條件為熟習該項技術者已知的。

轉化成含氧化銦層可藉由熱路徑及/或藉由以電磁(尤其是光化)輻射照射來進行。較佳者為以利用大於 150℃ 的溫度之熱路徑來轉化。然而，當使用 250℃ 至 360℃ 之溫度來轉化時，可達成特別好的結果。

典型地，使用數秒至高達數小時之轉化時間。

熱轉化可另外藉由在熱處理之前、期間或之後引入 UV、IR 或 VIS 輻射或以空氣或氧處理經塗佈之基材來促進。

藉由根據本發明之方法所獲得的層之品質可進一步藉

由結合熱及氣體處理（用 H_2 或 O_2 ）、電漿處理（ Ar 、 N_2 、 O_2 或 H_2 電漿）、雷射處理（用 UV 、 VIS 或 IR 範圍內之波長）或臭氧處理而改良，該處理係在轉化步驟之後。

本發明進一步提供側氧基烷氧化銦，其尚未在文獻中描述且具有通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ ，其中 $M=In$ ， $x=3-25$ ， $y=1-10$ ， $z=3-50$ ， $a=0-25$ ， $b=0-20$ ， $c=1-20$ ， $d=0-25$ ， $e=0、1$ ， $R、R'、R''=$ 有機基團， $X=F、Cl、Br、I$ ，及 $Y=-NO_3、-NO_2$ ，其中 $b+c=1-20$ ，及其已描述於上文中且同樣從文獻中為未知的較佳形式，及其包含至少一種本發明側氧基烷氧化銦及至少一種溶劑之塗料組成物。

該組成物可包含溶劑或不同溶劑之混合物。根據本發明之方法較佳可使用於調配物中之溶劑為非質子性及弱質子性溶劑，即該等選自非質子性非極性溶劑之群組（即烷類、經取代之烷類、烯類、炔類、含或不含脂族或芳族取代基的芳烴類、鹵化烴類、四甲基矽烷之群組）、選自非質子性極性溶劑之群組（即醚類、芳族醚類、經取代的醚類、酯類或酸酐類、酮類、三級胺類、硝基甲烷、DMF（二甲基甲醯胺）、DMSO（二甲亞砜）或碳酸仲丙酯）、及弱質子性溶劑（即醇類、一級和二級胺類及甲醯胺）。特佳可使用之溶劑為醇類以及甲苯、二甲苯、苯甲醚、1,3,5-三甲苯、正己烷、正庚烷、參（3,6-二氧雜庚基）胺（TDA）、2-胺甲基四氫呋喃、苯乙醚

(phenetole)、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、苯甲酸甲酯、N-甲基-2-吡咯酮(NMP)、四氫萘、苯甲酸乙酯及二乙醚。非常特佳的溶劑為甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃、1-甲氧基-2-丙醇、第三丁醇和甲苯，及其混合物。

本發明進一步提供利用根據本發明之方法含可製造的氧化銦層。經由根據本發明之方法可製造的含氧化銦層係具有特別好的性質且為純氧化銦層。藉由根據本發明之方法可製造的含氧化銦層係有利地適合於製造電子組件，別特是電晶體（尤其是薄膜電晶體）、二極體、感測器或太陽能電池。

下列實例意欲詳細說明本發明之標的。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示本發明塗層在負偏壓應力下的電氣穩定性。

圖 2 顯示比較層在負偏壓應力下的電氣穩定性。

【實施方式】

實例：

實例 1

合成

a) 本發明材料在甲醇中之合成

該合成係在排除大氣中的氧下進行。

將 25g (1.0 重量%) 的氯二甲氧化銦溶解在 3l 的無

水甲醇中。隨後，添加 17.62g 的硝酸銀並將混合物在排除光下攪拌 12h。過濾出所形成之固體（副產物）並在減壓下於 40℃ 濃縮透明濾液。將殘餘固體（產物）在 1 毫巴下乾燥 12h 及轉移。

b) 本發明材料在 2-甲氧基乙醇中之合成

該合成係在排除大氣中的氧下進行。

將 2.5g（4.9 重量%）的氯二甲氧化銦溶解在 50 ml 的無 2-甲氧基乙醇中。隨後，添加 1.76g 的硝酸銀並將混合物在排除光下攪拌 12h。過濾出所形成之固體（副產物）並在減壓下於 40℃ 濃縮透明濾液。將殘餘固體（產物）在 1 毫巴下乾燥 12h 及轉移。

c) 本發明材料在四氫呋喃甲醇之合成

該合成係在排除大氣中的氧下進行。

將 2.5g（4.5 重量%）的氯二甲氧化銦溶解在 50 ml 的無水四氫呋喃甲醇中。隨後，添加 1.76g 的硝酸銀並將混合物在排除光下攪拌 >12h。過濾出所形成之固體（副產物）並在減壓下於 40℃ 濃縮透明濾液。將殘餘固體（產物）在 1 毫巴下乾燥 12h 及轉移。

實例 2

TFT 之加工及應力測試

a) 本發明實例

藉由旋轉塗佈（2000 rpm 經 30 秒）用 100 μ l 的含根據實例 1b）所形成之產物在 2-甲氧基乙醇中的 5 重量%溶液塗佈具有邊長為約 15 毫米及具有厚度約 200nm 的氧化矽塗層及 ITO/金之手指結構的摻雜矽之基材。塗佈操作後，將經塗佈的基材在空氣中於 350 $^{\circ}$ C 的溫度下乾燥 1 小時。用聚二甲基矽氧烷（PDMSi）層鈍化半導體層。利用旋轉塗佈施加 PDMSi 在 BuOH 中之溶液及然後將樣品在 350 $^{\circ}$ C 下熱處理 1h。

a) 比較例

藉由旋轉塗佈（2000 rpm 經 30s）用 100 μ l 的 5 重量%之含氯二甲氧化銻在 2-甲氧基乙醇中的溶液塗佈具有約 15mm 的邊緣長度及具有厚度約 200nm 之氧化矽塗層及 ITO/金之手指結構的摻雜矽之矽基材。塗佈操作後，將經塗佈的基材在空氣中於 350 $^{\circ}$ C 的溫度下乾燥 1 小時。用聚二甲基矽氧烷（PDMSi）層鈍化半導體層。利用旋轉塗佈施加 PDMSi 在 BuOH 中之溶液及然後將樣品在 350 $^{\circ}$ C 下熱處理 1h。

本發明塗層顯示（參照圖 1）在負偏壓應力（ $V_{gs} = -20V$ ， $V_{ds} = 5V$ ， $t = 4000s$ ）下比比較層（圖 2）好的電氣穩定性。開始電壓之位移為 -3.5V 及 -7.5V。此外，本發明塗層具有特別是對大氣影響之較佳穩定性。

該兩個圖顯示在 $V_{ds} = 10V$ ；TFT（通道寬度 2000 μ m 及通道長度 20 μ m）的個別傳輸特性。

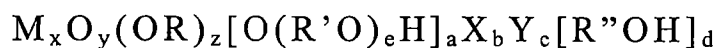
申請專利範圍

1. 一種製造含氧化銦層之液相方法，

其特徵在於

將一種組成物，其包含

i) 至少一種下式通式之側氧基烷氧化銦



其中 $x=3-25$ ，

$y=1-10$ ，

$z=3-50$ ，

$a=0-25$ ，

$b=0-20$ ，

$c=1-20$ ，

$d=0-25$ ，

$e=0、1$ ，

$M=In$ ，

$R、R'、R''=$ 有機基團，

$X=F、Cl、Br、I$ ，

$Y=-NO_3、-NO_2$ ，

其先決條件為 $b+c=1-20$ ，及

ii) 至少一種溶劑

施加於基材上，隨意地予以乾燥，並轉化成含氧化銦層。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

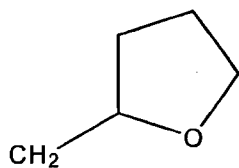
所使用之該至少一種側氧基烷氧化銦為式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 之側氧基烷氧化物，其中 $x=3-20$ ， $y=1-8$ ， $z=3-25$ ， $c=1-20$ ， $OR=C1-C15$ -烷氧基、-氧基烷基烷氧基、-芳氧基或-氧基芳基烷氧基及 $Y=-NO_3$ 。

3.根據申請專利範圍第 2 項之液相方法，

其中

所使用之該至少一種側氧基烷氧化銦為通式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 中之一者，其中 $x=3-15$ ， $y=1-5$ ， $z=10-20$ ， $c=4-10$ ，

$R=-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、
 $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 及/或



及 $Y=NO_3$ 。

4.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該至少一種側氧基烷氧化銦為該方法中所用的唯一金屬氧化物前驅物。

5.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該至少一種側氧基烷氧化銦的存在比例為 0.1 至 15 重量%，以該組成物的總質量為基準計。

6.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該至少一種溶劑為非質子性或弱質子性溶劑。

7.根據申請專利範圍第 6 項之液相方法，

其中

該至少一種溶劑係選自由甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃甲醇、1-甲氧基-2-丙醇、第三丁醇及甲苯所組成之群組。

8.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該組成物具有 1 mPa·s 至 10 Pa·s 之黏度。

9.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該基材由玻璃、矽、二氧化矽、金屬氧化物、金屬或聚合材料所組成。

10.根據申請專利範圍第 9 項之液相方法，

其中

該金屬氧化物為過渡金屬氧化物。

11.根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該組成物係利用塗佈方法、印刷方法、噴塗方法、旋塗方法、或浸漬法而施加於該基材上。

12.根據申請專利範圍第 11 項之液相方法，

其中

該塗佈方法係選自由半月板塗佈、狹縫塗佈、狹縫模具式塗佈及淋幕式塗佈所組成之群組。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之液相方法，

其中

該轉化係利用大於 150°C 的溫度以熱進行。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之液相方法，

其中

在該熱處理之前、期間或之後引入 UV、IR 或 VIS 輻射。

15. 一種通式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 之側氧基烷氧化銦

其中 $x=3-25$ ，

$y=1-10$ ，

$z=3-50$ ，

$a=0-25$ ，

$b=0-20$ ，

$c=1-20$ ，

$d=0-25$ ，

$e=0、1$ ，

$M=In$ ，

$R、R'、R''=$ 有機基團，

$X=F、Cl、Br、I$ ，

$Y=-NO_3、-NO_2$ ，

其先決條件為 $b+c=1-20$ 。

16. 一種塗料組成物，其包含至少一種根據申請專利範圍第 15 項之側氧基烷氧化銦及至少一種溶劑。

17.一種可藉由根據申請專利範圍第 1 至 14 項之液相方法製造之含氧化銦層。

18.一種至少一種根據申請專利範圍第 17 項之含氧化銦層之用途，其係用於製造電子組件。

19.根據申請專利範圍第 18 項之用途，其中該電子組件包括電晶體、二極體、感測器或太陽能電池。

圖 式

圖 1

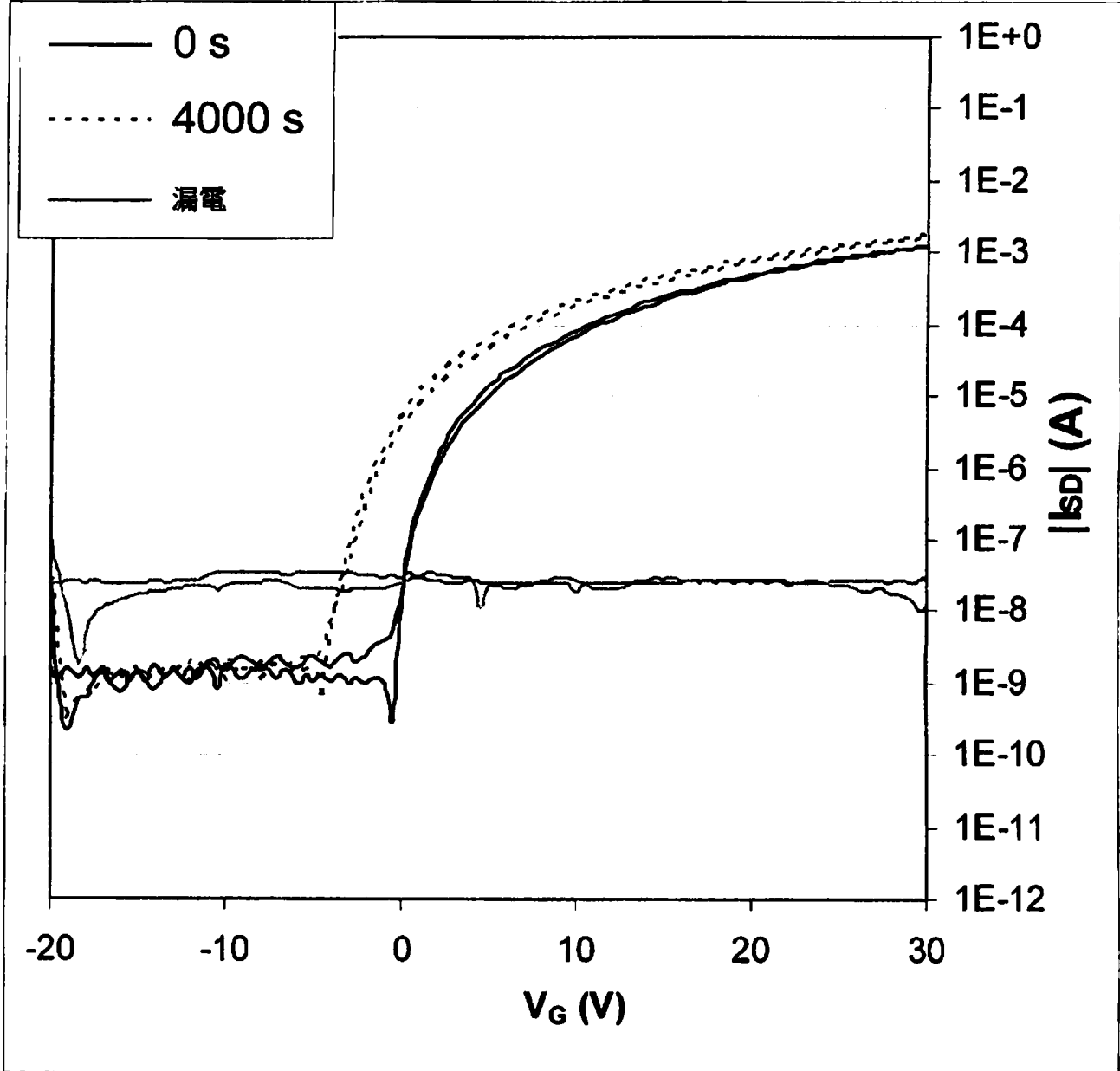


圖 2

