

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6366702号
(P6366702)

(45) 発行日 平成30年8月1日(2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 31/28 (2006.01)	C O 7 C 31/28
C O 7 F 5/00 (2006.01)	C O 7 F 5/00 J
C O 7 C 31/08 (2006.01)	C O 7 C 31/08
C O 7 C 43/13 (2006.01)	C O 7 C 43/13 Z
C O 7 D 307/12 (2006.01)	C O 7 D 307/12

請求項の数 13 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-522346 (P2016-522346)	(73) 特許権者 501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(86) (22) 出願日 平成26年4月28日 (2014.4.28)	
(65) 公表番号 特表2016-534993 (P2016-534993A)	
(43) 公表日 平成28年11月10日 (2016.11.10)	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2014/058615	
(87) 国際公開番号 W02014/206599	
(87) 国際公開日 平成26年12月31日 (2014.12.31)	(74) 代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日 平成29年4月25日 (2017.4.25)	(74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号 102013212019.2	
(32) 優先日 平成25年6月25日 (2013.6.25)	
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	

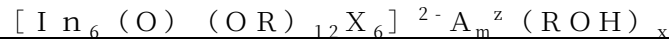
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化インジウム含有層を製造するための配合物、当該層の製造法及び当該層の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒と、
前記溶媒中に溶解した、下記一般式を有する、少なくとも 1 種のインジウムアルコキシド化合物と、



〔式中、R＝アルキル、X＝F、Cl、Br、I であり、A＝カチオン、z＝前記カチオンの価数、m×z＝2 であり、かつ x＝0～10 である〕

を含む液状配合物であって、

前記液状配合物は、少なくとも 3 種の溶媒を有し、前記溶媒の 1 種が、エチルラクテート、アニソール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート及びエチルベンゾエートから成る群から選択され、かつ他の 2 種が、SATP 条件下で少なくとも 30℃の沸点差を有する、液状配合物。

【請求項 2】

前記化合物が、一般式 $[In_6(O)(OMe)_{12}Cl_6]^{2-}[NH_2R_2]^+_2(MeOH)_2$ を有することを特徴とする、請求項 1 記載の配合物。

【請求項 3】

前記インジウムアルコキシド化合物を、前記配合物の全質量に対して 0.1～10 質量％で有することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の配合物。

【請求項 4】

少なくとも1種の溶媒が、第一級アルコール類、第二級アルコール類、第三級アルコール類及び芳香族アルコール類、エーテル類、エステル類、芳香族炭化水素類並びにニトリル類から成る群から選択されることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の配合物。

【請求項5】

少なくとも1種の溶媒が、メタノール、エタノール、ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、フェノール、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、アニソール、ブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート（PGMEA）、エチルベンゾエート、エチレングリコールジアセテート、エチルラクテート、ブチルラクテート、トルエン、キシレン及びアセトニトリルから成る群から選択されることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の配合物。

10

【請求項6】

エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びテトラヒドロフルフリルアルコールの3種の前記溶媒を含むことを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の配合物。

【請求項7】

実質的に水不含であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の配合物。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項記載の配合物を製造する方法であって、ここで、
 ー 三ハロゲン化インジウム InX_3 [式中、 $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I である] を、
 ー 式 $\text{R}'_2\text{NH}$ [式中、 $\text{R}' = \text{アルキル}$ である] の第二級アミンと、前記三ハロゲン化インジウムに対して8：1～20：1のモル比で、
 ー 一般式 ROH [式中、 $\text{R} = \text{アルキル}$ である] のアルコールの存在下に
 反応させることによって製造可能な少なくとも1種のインジウムアルコキシド化合物を少なくとも1種の溶媒と混ぜる、前記方法。

20

【請求項9】

酸化インジウム含有層を製造するための、請求項1から7までのいずれか1項記載の配合物の使用。

【請求項10】

電子部品用の半導体層又は導体層を製造するための、請求項1から7までのいずれか1項記載の配合物の使用。

30

【請求項11】

(薄膜) トランジスタ、ダイオード又は太陽電池を製造するための、請求項10記載の配合物の使用。

【請求項12】

請求項1から7までのいずれか1項記載の配合物を基板上に施与し、かつ前記配合物を熱及び／又は電磁放射により変換する、酸化インジウム含有層を製造する方法。

【請求項13】

施与された前記配合物を、熱及び電磁放射により変換することを特徴とする、請求項12記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化インジウム含有層を製造するための配合物、当該層の製造法及び当該層の使用に関する。

【0002】

加圧成長法及び他の液相成長法による半導体電子部品層の製造は、他の多くの方法、例えば化学気相成長（CVD）と比較して、ずっと低い製造コストを実現し、それというのも、この場合、半導体の成長を連続的なプロセスにおいて行うことができるからである。

50

そのうえまた、プロセス温度が比較的低い場合には、フレキシブル基板上で作業し、かつ場合により（とりわけ非常に薄い層の場合であって、かつ殊に酸化物半導体のときに）印刷された層の光透過性を得ることも可能である。これ以降、半導体層は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のチャネル長さを有する部品にて 50 V のゲート・ソース電圧及び 50 V のソース・ドレイン電圧で $1\sim 50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電荷キャリア移動度を有する層を指すものとして用いる。

【0003】

印刷法によって製造されるべき部品層の材料はそれぞれの層特性を決定することから、当該材料の選択は、この部品層を含むどの部品にも重大な影響を及ぼす。印刷された半導体層の重要なパラメータは、当該層のそれぞれの電荷キャリア移動度並びに当該層の製造に際して用いられる印刷可能な前駆体の加工性及び加工温度である。材料は、多数の用途及び基板にとって適したものであるために、良好な電荷キャリア移動度を有しているべきであり、かつ 500°C を明らかに下回る温度で溶液から製造可能であるべきである。同様に多数の新規の用途のために所望されていることは、作製された半導体層が光学的に透明であることである。

【0004】

酸化インジウム（酸化インジウム（ III ）、 In_2O_3 ）は、 $3.6\sim 3.75\text{ eV}$ の広いバンドギャップに基づき（蒸着層について測定したもの、H. S. Kim, P. D. Byrne, A. Facchetti, T. J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12580–12581）、有望であり、かつそのため好んで用いられる半導体である。そのうえまた、数百ナノメートルの厚みの薄膜は、 550 nm での可視スペクトル領域における 90% 超の高い透過率を持ち得る。加えて、極めて高度に配向された酸化インジウム単結晶においては、 $160\text{ cm}^2/\text{Vs}$ までの電荷キャリア移動度を測定することができる。しかしながら、現在のところ、かかる値は、溶液からの処理によってはまだ得ることができていない（H. Nakazawa, Y. Ito, E. Matsumoto, K. Adachi, N. Aoki, Y. Ochiai; J. Appl. Phys. 2006, 100, 093706及びA. Gupta, H. Cao, Parikh, K. K. V. Rao, A. R. Raju, U. V. Waghmare; J. Appl. Phys. 2007, 101, 09N513）。

【0005】

酸化インジウムは、とりわけ酸化錫（ IV ）（ SnO_2 ）とともに、半導体混合酸化物ITOとして頻繁に用いられる。ITO層の比較的高い伝導率と、同時に可視スペクトル領域における高い透過率とに基づき、とりわけ液晶ディスプレイ（LCD; liquid crystal display）の分野で、殊に“透明電極”として用いられる。たいていドーパされたこれらの金属酸化物層は、とりわけ費用の掛かる高真空中での蒸着法によって工業的に製造される。ITOコーティングされた基板の多大な経済的利益に基づき、今ではいくつかの、とりわけゾル・ゲル技法に基づいている、酸化インジウム含有層のコーティング法が存在している。

【0006】

原則的に、印刷法によって酸化インジウム半導体を製造するための2つの手段が存在する：1）粒子案であって、この場合、（ナノ）粒子が、印刷可能な分散液中に存在し、かつこれを印刷操作後に焼結操作によって所望の半導体層に変換する(konvertieren)、並びに2）前駆体案であって、少なくとも1種の可溶性若しくは分散性の中間生成物を、相応の組成物の印刷後に酸化インジウム含有層に転化する。粒子案は、前駆体の使用と比べて2つの重大な欠点を有している：1つ目は、粒子分散液がコロイド不安定性を示し、これにより、（後で得られる層特性に関して不都合な）分散添加剤を用いざるを得なくなることであり、2つ目は、用いられ得る粒子の多くが、（例えばパッシベーション層に基づき）不完全にしか焼結によって層を形成せず、そのため、層の中で部分的に粒子状のままの構造が発生してしまうことである。当該構造の粒界では、粒子と粒子との著しい抵抗が生じ、これが電荷キャリアの移動を減少させ、かつ全体の層抵抗を高める。

【0007】

酸化インジウム層を製造するための様々な前駆体含有配合物がある。それゆえに、酸化インジウム含有層を製造するために、インジウム塩のほかに、インジウムアルコキシド（ホモレプチック化合物、すなわち、インジウム及びアルコキシド基だけを有する化合物）を、溶液に溶解した前駆体として用いることができる。

【0008】

例えば、Marksらは、その製造に際して、塩の InCl_3 並びに塩基のモノエタノールアミン(MEA)を含む前駆体含有組成物をメトキシエタノールに溶解して用いる素子を記載している。組成物をスピニング(Spin-coating)した後、相応の酸化インジウム層が 400°C での熱処理によって作製される(H. S. Kim, P. D. Byrne, A. Facchetti, T. J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12580-12581及び補足情報)。

10

【0009】

国際公開第2011/072887(A1)号は、インジウム(III)ハロゲンジアルコキシドの製造法及び酸化インジウム含有層を製造するためのその使用を記載している。これらのインジウム(III)ハロゲンジアルコキシドからの酸化インジウム含有層の製造法が、国際公開第2011/073005(A2)号に開示されている。

【0010】

しかしながら、現在のところ、インジウム(III)ハロゲンジアルコキシドは、溶解状態では、十分に良好な電気特性を有する酸化インジウム含有層にならない。より良好な層特性が得られるのは、インジウムオキソアルコキシド、例えば国際公開第2012/010427(A1)号、国際公開第2012/010464(A1)号及びこれまでのところ公開されていない出願番号102012209918の独国特許出願に開示された、一般式 $\text{In}_6\text{O}_2\text{X}_6(\text{OR})_6(\text{R}'\text{CH}(\text{O})\text{COOR}')_2(\text{HOR})_x(\text{HNR}')_y$ 、 $\text{In}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OR})_{12}\text{X}_4(\text{ROH})_x$ 並びに $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z[\text{O}(\text{R}'\text{O})_e\text{H}]_a\text{X}_b\text{Y}_c[\text{R}'\text{OH}]_d$ の化合物である。

20

【0011】

すでに改善されていることが知られているにもかかわらず、層形成特性及び得られた層の特性に関して改善する必要がある。殊に、適切な前駆体含有溶液は、

- 簡単に、殊に空气中で加工することができるべきであり、
- 均一に酸化物に変えることができるべきであり、
- 可能な限り低い温度で酸化物に変えることができるべきであり、かつ
- 際立った電気特性を有する層になるべきである。

30

【0012】

この複雑な要求プロファイルは、

- 三ハロゲン化インジウム InX_3 [式中、 $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I である] を、
 - 式 $\text{R}'_2\text{NH}$ [式中、 R' =アルキルである] の第二級アミンと、三ハロゲン化インジウムに対して8:1~20:1のモル比で、
 - 一般式 ROH [式中、 R =アルキルである] のアルコールの存在下に
- 反応させることによって製造可能な少なくとも1種のインジウムアルコキシド化合物を少なくとも1種の溶媒に溶解することによって製造可能な本発明による液状配合物によって満たされる。

40

【0013】

特に良好な層を、インジウムアルコキシド化合物を含有する配合物であって、その製造に際して、第二級アミンを、反応において、三ハロゲン化インジウムに対して8:1~15:1のモル比で、更に好適には8:1~12:1のモル比で用いた上記配合物により製造することができる。

【0014】

本発明の意味におけるインジウムアルコキシド化合物は、ここでは、少なくとも1個のインジウム原子及び少なくとも1個のアルコキシド基を有する化合物と解されるべきであり、当該化合物は、アルコールの存在下での三ハロゲン化物と第二級アミンとの上記反応

50

によって製造することができる。本発明による方法に従って得られる溶解されたこの化合物の構造の測定は困難である。しかしながら、生じる化合物は、ハロゲン含有インジウムオキソアルコキシド化合物であると推測される。相応の固体構造は、X線構造分析によって突き止めることができた。これらの化合物の類似構造が溶解状態でも存在することが推測される。インジウムオキソアルコキシドは、場合によりイオン型で存在する、オキソ基により架橋されたインジウムクラスターであり、当該クラスター内では、オキソ基により配位されていない価数部分 (Valenzen) が少なくとも部分的にアルコキシド基により配位されている。本発明による方法に従って得られるインジウムアルコキシド化合物については、これらが合成後に通常は塩として、殊にカチオンにより配位されたハロゲン含有インジウムオキソアルコキシドアニオンとして存在することが推測される。

10

【0015】

特に有利な方法生成物は、一般式 $[\text{In}_6(\text{O})(\text{OR})_{12}\text{X}_6]^{2-} \text{A}_m^z (\text{ROH})_x$ [式中、R=アルキル、X=F、Cl、Br、Iであり、A=カチオン、z=当該カチオンの価数、 $m \times z = 2$ であり、かつ $x = 0 \sim 10$ である] のインジウムアルコキシド化合物であり、これは、なかでも第二級アミンを 9:1~10:1 の比で使用して製造することができる。当該化合物は、アルコール分子 ROH により、かつ場合により反応において存在する他の溶媒により配位されていてもよい。

【0016】

典型的なカチオンは、アンモニウムイオン $[\text{NH}_y\text{R}_{4-y}]^+$ 、有利には式 $[\text{NH}_2\text{R}_2]^+$ のアンモニウムイオンである。

20

【0017】

極めて有利な化合物は、 $[\text{In}_6(\text{O})(\text{OMe})_{12}\text{Cl}_6]^{2-} [\text{NH}_2\text{R}_2]^+_2 (\text{MeOH})_2$ であり、これは InCl_3 、 Me_2NH (後者は 9:1~10:1 の比で) 及び MeOH (メタノール) を使用して製造することができる。X線構造分析によって突き止められたその構造を、図 1 に示している。

【0018】

本発明による配合物は、特に良好な半導体層を得るために、インジウムアルコキシド化合物を、有利には、配合物の全質量に対して 0.1~10 質量%、有利には 0.5~5 質量%、極めて有利には 1~2 質量%の質量百分率において含有する。

【0019】

30

さらに、本発明による配合物は、少なくとも 1 種の溶媒を有する。有利には、特に良好な配合物を得るために、少なくとも 1 種の溶媒は、第一級アルコール類、第二級アルコール類、第三級アルコール類及び芳香族アルコール類 (特に有利なのは、アルコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール及びフェノールである)、エーテル類 (特に有利なのは、式 $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OR}'$ [式中、R = -H 又は $-\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル、 $\text{R}' = -\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり、かつ $\text{R}' = -\text{H}$ 又は $-\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキルである] のグリコールエーテル及び環状エーテル、殊に 2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びテトラヒドロフラン、並びにアニソールである)、エステル類 (特に有利なのは、カルボン酸エステル及び乳酸アルキルエステル、殊にブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート (PGMEA)、エチルベンゾエート、エチレングリコールジアセテート、エチルラクテート及びブチルラクテートである)、芳香族炭化水素類 (特に有利なのは、トルエン及びキシレンである) 並びにニトリル類 (特に有利なのは、アセトニトリルである) から成る群から選択される。

40

【0020】

有利には、少なくとも 1 種の溶媒は、メタノール、エタノール、ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、フェノール、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、アニソール、ブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート (PGMEA)、エチルベンゾエート、エチレングリコールジアセテート、エチルラクテート、ブチルラクテート、トルエン、キシレン及びアセトニトリル

50

から成る群から選択される。

【0021】

更に有利には、本発明による配合物は、前述の溶媒の種類の中から選択される少なくとも2種の、更に一層有利には少なくとも3種の溶媒を有する。

【0022】

有利には、本発明による配合物は、少なくとも3種の溶媒を有し、当該溶媒の1種は、エチルラクトレート、アニソール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート及びエチルベンゾエートから成る群から選択され、かつ他の2種は、SATP条件下で少なくとも30℃の沸点差を有する。相応の配合物を用いて、特に良好な結果を得ることができる。

10

【0023】

最良の結果は、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びテトラヒドロフリルアルコールの3種の溶媒を含む配合物を用いて得ることができる。

【0024】

本発明は、溶媒又は複数の溶媒を、有利には、コーティング組成物の全質量に対して90～99.9質量%、有利には95～99.5質量%、特に有利には98～99質量%の質量百分率において含有する。

【0025】

さらに、本発明による組成物は、好ましい特性を得るために、添加剤、殊に湿潤剤（殊に界面活性剤）、消泡剤、架橋剤、表面張力剤及びレベリング剤を有してよい。添加剤が存在する場合、コーティング組成物の全質量に対するその質量百分率は、5質量%未満、有利には2質量%未満である。しかしながら、有利には、本発明による組成物は、添加剤を更に有さず、すなわち、当該組成物は、もっぱら溶媒又は複数の溶媒及びインジウムアルコキシド化合物（類）のみを使用して製造したものである。

20

【0026】

特に良好な特性を得るために、配合物は、実質的に水不含であり、すなわち、配合物は、200ppm未満のH₂Oを有する。さらに、配合物は、更に有利には実質的に水不含の溶媒及び化合物の使用によっても製造される。

【0027】

さらに、本発明の対象は、前述のインジウムアルコキシド化合物の少なくとも1種を少なくとも1種の溶媒と混ぜる、本発明による配合物の製造法である。

30

【0028】

本発明による配合物の製造のために用いられるインジウムアルコキシド化合物は、
 — 三ハロゲン化インジウムInX₃〔式中、X=F、Cl、Br、Iである〕を、
 — 式R'₂NH〔式中、R'=アルキルである〕の第二級アミンと、三ハロゲン化インジウムに対して8:1～20:1のモル比で、
 — 一般式ROH〔式中、R=アルキルである〕のアルコールの存在下に
 反応させる方法によって製造される。

【0029】

式InX₃の三ハロゲン化インジウムは、当業者に知られており、かつ市販品として入手することができる。

40

【0030】

同様に式R'₂NH〔式中、R'=アルキルである〕の第二級アミンも従来技術に属する。有利には、アルキル基R'は、式C_nH_{2n+1}〔式中、n=1～10である〕の線状、分枝状又は環状C₁～C₁₀アルキル基である。1種の又は2種の異なる第二級アミンの2個の基R'は、一緒になってアルキレン基C_nH_{2n}を形成してもよい。相応して用いることが可能な化合物は、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン及びピロールである。有利な基R'は、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基である。極めて有利には、基R'はメチル基であり、それというのも、これが特に良好な収率及び特に安定な化合物をもたらすからである。

50

【0031】

アルコールROHとして、有利には、式 C_nH_{2n+1} 〔式中、 $n=1\sim10$ である〕の線状、分枝状又は環状 $C_1\sim C_{10}$ アルキル基が用いられる。有利な基Rは、この場合も、メチル、エチル、 n -プロピル及びイソプロピルである。極めて有利には、基Rはメチルである。

【0032】

三ハロゲン化インジウムは、本方法においては、有利には、すべての成分の全質量に対して0.1～50質量%、特に有利には1～25質量%、極めて有利には2～10質量%の割合で用いられる。

【0033】

三ハロゲン化インジウムは、溶解、すなわち、解離若しくは分子レベルで溶媒分子／アルコール分子により錯体化されていてよい、又は液相中に分散させられていてよい。

【0034】

アルコールROHは、本方法においては、有利には、すべての成分の全質量に対して50～99.9質量%、特に有利には75～99質量%、極めて有利には80～96質量%の割合で用いられる。

【0035】

さらに、本方法の反応混合物は、反応に対して不活性の少なくとも1種の液状の溶媒若しくは分散媒体、すなわち、溶媒／分散媒体又は異なる溶媒／分散媒体の混合物を有してよく、これらは反応条件下で三ハロゲン化インジウムと反応しない。好ましくは用いることが可能なのは、非プロトン性溶媒、殊に、非プロトン性非極性溶媒類、すなわち、アルカン類、置換されたアルカン類、アルケン類、アルキン類、芳香族化合物類であって脂肪族又は芳香族置換基を有さないか若しくは有するもの、ハロゲン化された炭化水素類及びテトラメチルシランから成る群、並びに非プロトン性極性溶媒類、すなわち、エーテル類、芳香族エーテル類、置換されたエーテル類、エステル類若しくは酸無水物類、ケトン類、第三級アミン類、ニトロメタン、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）又はプロピレンカーボネートから成る群から選択される溶媒である。

【0036】

反応に対して不活性の少なくとも1種のかかる液状の溶媒若しくは分散媒体が反応混合物中に存在する場合、その割合は、すべての成分の全質量に対して、有利には1～50質量%、特に有利には1～25質量%、極めて有利には1～10質量%である。

【0037】

有利には、第二級アミンは、反応において、三ハロゲン化インジウムに対して8：1～15：1のモル比で、更に好適には8：1～12：1のモル比で用いられ、なぜなら、そのときに特に高い収率で、層製造のために特に良く適したインジウムアルコキシド化合物を製造することができるからである。

【0038】

有利には、本発明による方法は、三ハロゲン化インジウムをアルコールROHに初めに投入するように実施する。第二級アミンは、ガス状、液状又は（殊にROHを溶媒として含む）溶媒に溶解して添加する。

【0039】

同様に有利には、添加は、SATP条件（25℃及び1.013bar）で行われる。

【0040】

このように反応は特に簡単に制御可能であり、かつ特に良好なインジウムアルコキシド化合物をもたらすことから、ジアルキルアミンは、有利には、1時間当たりかつハロゲン化インジウム1モル当たり0.5～5モルの速度で、有利には1時間当たりかつハロゲン化インジウム1モル当たり1.15～2.60モルの速度で添加する。

【0041】

更に有利には、反応混合物は、本方法においては、すべての成分の添加後に加熱する。有利には、反応混合物は、1～10時間の時間にわたり40～70℃の温度に加熱する。

10

20

30

40

50

更に有利には、反応混合物は、1～5時間の時間にわたり45～60℃の温度に加熱する。その後、反応混合物を冷却する。

【0042】

反応の終了後、通常は沈殿する生成物若しくは生成物混合物は、有利には、反応組成物のその他の構成成分から分離する。有利には、これは濾過によって行われる。有利には、分離された生成物混合物は、適切な溶媒により引き続き乾燥及び洗浄する。

【0043】

本発明による配合物の製造のために用いることが可能な特に良好なインジウムアルコキシド化合物は、得られた生成物若しくは得られた生成物混合物が、分離並びに場合により行われる乾燥及び／又は洗浄後に再結晶化される場合に生じる。有利には、再結晶化は、化合物の合成においても用いていたアルコールROH中で実施する。有利には、再結晶化は、単離された生成物若しくは生成物混合物を沸騰アルコールに溶解し、引き続き、-30～0℃の温度で晶出させるように実施する。上澄み溶媒を廃棄し、かつ結晶性生成物を更なる使用のために用いることができる。

【0044】

本発明による配合物は、特に好ましくは、改善された電気特性を有する酸化インジウム含有コーティングを、殊に湿式化学法によって製造するために適している。この改善は、金属酸化物の前駆体について、可能な限り低い結晶化傾向を有する物質を一般的には探し求めているという点で意外である。しかしながら、本発明による化合物は、クラスター化合物である場合が多く、当該化合物は、それゆえに微結晶構造をすでに有している。所望の金属酸化物層は、特に良好な電気特性を有するために結晶特性よりもむしろ非晶質特性を有しているべきである。予想に反して、本発明による化合物により、特に均一である層を製造することができる。

【0045】

酸化インジウム含有コーティングは、この場合、酸化インジウム層とも、実質的には酸化インジウム並びに更なる金属及び／又は金属酸化物を含む層とも解されるべきである。ここで、本発明の意味における酸化インジウム層は、上述のインジウムアルコキシドから製造可能であり、かつ実質的にはインジウム原子又はインジウムイオンを有する－ここで、インジウム原子又はインジウムイオンは、実質的には酸化物で存在する－金属含有層と解されるべきである。場合により、酸化インジウム層は、完全ではない変換がもとのハロゲン割合若しくはアルコキシド割合並びに／又は窒素、水素及び／又は炭素を更に有していてもよい。同様のことが、実質的には酸化インジウム並びに更なる金属及び／又は金属酸化物を含む層にも、これがさらに更なる金属及び／又は金属酸化物を有するという前提のもとで適用される。

【0046】

さらに、本発明による配合物は、これらを、電子部品用の酸化インジウム含有の導体層又は半導体層を製造するために、殊に（薄膜）トランジスタ、ダイオード又は太陽電池の製造において特に簡単に用いることができるという意外の利点を有する。

【0047】

さらに、本発明の対象は、本発明による配合物を、（場合により事前にコーティングされた若しくは事前に処理された）基板上に施与し、場合により乾燥し、かつ熱及び／又は電磁放射により変換する、酸化インジウム含有層の製造法でもある。

【0048】

これらの本発明による方法において用いられる基板は、有利には、ガラス、ケイ素、二酸化ケイ素、金属酸化物若しくは遷移金属酸化物又は高分子材料、殊にPE、PEN、PI若しくはPETから成る基板から選択される基板である。

【0049】

コーティング後であってかつ変換前に、コーティングされた基板を、引き続き乾燥してよい。このための相応しい措置及び条件は、当業者に知られている。しかしながら、コーティングされた基板は、必ずしも変換前に乾燥させる必要はない。

【0050】

本発明による組成物は、印刷法（殊にフレキソ／グラビア印刷、インクジェット印刷、（反転）オフセット印刷、デジタルオフセット印刷及びスクリーン印刷）、噴霧法（“スプレーコーティング”）、回転コーティング法（“スピンコーティング”）、浸漬法（“ディップコーティング”）並びに他の液相コーティング法、例えばスロットダイコーティング法、スリットコーティング法、カーテンコーティング法及びドクターブレード法から選択されるコーティング法において用いるのに特に良く適している。

【0051】

作製された構造又は層の、酸化インジウム又は酸化インジウム含有層若しくは構造への変換は、熱手段によりかつ／又は紫外放射、赤外放射若しくは可視光放射によって行っ

10

【0052】

しかしながら、特に良好な結果は、変換のために20～550℃、有利には100～400℃、特に有利には150～350℃の温度を用いた場合に得られることができる。

【0053】

さらに、施与された配合物は、選択的に又は補足的に、電磁放射、殊に紫外放射により変換してもよい。ここで、有利なのは、160～300nmの波長の電磁放射を用いた変換である。有利には、例えば特定の水銀灯により発生させられることができるような、250～258nm及び180～190nmの有意な放射成分を有する紫外線オゾン照射(UV-O-Strahlung)による変換を行ってよい。エキシマランプ又はエキシマレーザーの照射による変換、殊に160～190nmの波長の照射による変換も可能である。

20

【0054】

特に良好な層が生じるのは、施与された配合物が、熱（殊に、100～400℃、特に有利には150～350℃の温度の熱）及び電磁放射（殊に160～300nmの波長の電磁放射）により変換される場合である。

【0055】

その際、典型的には、数秒から何時間にもいたるまでの変換時間が使用される。変換時間は、典型的には、1秒～24時間、有利には10秒～2時間、更に有利には1分～40分、特に有利には1分～20分である。

【0056】

さらに、変換は、コーティング工程後に得られた層を、熱処理前に水及び／又は過酸化水素と接触させ、これを中間工程において、まず金属水酸化物に転化し、その後に熱転化を行うことによって促進することができる。

30

【0057】

さらに、施与されたコーティング組成物の変換は、通常の空気中水含量で行ってよい。

【0058】

さらに、本発明による方法に従って作製された層の品質は、変換工程に続けて行われる、熱処理とガス処理（H₂又はO₂による）、プラズマ処理（Ar、N₂、O₂又はH₂プラズマ）、マイクロ波処理、レーザー処理（紫外、可視光又は赤外領域の波長による）、紫外光、赤外放射又はオゾン処理との組合せによって引き続き改善することができる。

40

【0059】

以下の例は、本発明の対象を引き続き説明するものであるが、それ自体制限するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】図1は、X線構造分析によって突き止められた $[\text{In}_6(\text{O})(\text{OMe})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}[\text{NH}_2\text{R}_2]^+_2(\text{MeOH})_2$ の構造を示す。

【0061】

本発明による例

50

合成

残留湿分を除去した30 lの反応器中で、塩化インジウム（III）（ InCl_3 、5.9モル）1.30 kgを、保護ガス雰囲気下で撹拌することによって乾燥メタノール17.38 kgに懸濁する。ジメチルアミン（2.57 kg、57モル）を、マスフローコントローラ（0.86 kg/h、約4時間）によって室温で計量供給し、その際、かすかな発熱反応を観察することができる。その後、反応混合物を2時間にわたって50℃で調温し、室温まで冷却し、かつ濾過する。濾過残渣を、乾燥メタノール4×500 mlにより洗浄し、かつ8時間にわたって真空下（0.1 mbar）で乾燥させる。材料を沸騰メタノールに溶解し、かつ−20℃で晶出させる。

【0062】

10

配合物の製造

得られた物質を、50 mg/mlの濃度で1-メトキシ-2-プロパノールに溶解する。得られる濃縮物を、以下のとおりに調製する。濃縮物1部：1-メトキシ-2-プロパノール2部：エタノール1部。この配合物に、更にテトラヒドロフルフリルアルコール（THFA）3質量%を添加する。使用したすべての溶媒は水不含であり（<200 ppm H_2O ）、かつ混合を不活性条件下で行う（同様に水不含）。得られた配合物を、最終的に200 nmのPTFEフィルタによって濾過する。

【0063】

コーティング

約15 mmのエッジ長さ及び約200 nm厚の酸化ケイ素コーティング及びITO／金から構成されるフィンガー構造を有するドーパされたケイ素基板を、上記配合物100 µlで湿らせた。次いで、スピンコーティングを2000 rpmで行う（30秒）。コーティングされた基板に、このコーティング操作直後に、水銀灯から発生する150～300 nmの波長範囲のUV放射を10分間照射する。引き続き、基板を、加熱プレート上で350℃の温度にて1時間加熱する。変換後、グローブボックス内で、2 VDSにて電界効果移動度（線形領域における）の値 $\mu\text{FET} = 14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を測定することができる。

20

【0064】

比較例

合成

30

残留湿分を除去した500 mlのガラス製丸底フラスコ中で、塩化インジウム（III）（ InCl_3 、22.5ミリモル）5.0 gを、保護ガス雰囲気下で撹拌することによって乾燥メタノール250 mlに懸濁し、その際、<10質量%（秤量分に対して）の InCl_3 の残留物が残る。塩基のジメチルアミン（5.0 g、111ミリモルに相当）の計量供給を、マスフローコントローラによって保証し、かつ InCl_3 に対して化学量論量で室温にて5時間にわたり添加し、その際、かすかな発熱反応を初めに観察することができた。引き続き、溶液を完全に蒸発させ、残る固体を乾燥メタノール250 mlで抽出し、保護ガス（ N_2 ）で濾過し、複数回（10回の操作）乾燥メタノールで洗浄し、かつ真空下（<10 mbar）で室温にて12時間乾燥させる。生成物収率は、インジウム（III）クロロジメトキシドが>80モル%であった。

40

【0065】

配合物の製造

得られた物質を、50 mg/mlの濃度で1-メトキシ-2-プロパノールに溶解する。得られる濃縮物を、以下のとおりに調製する。濃縮物1部：1-メトキシ-2-プロパノール2部：エタノール1部。この配合物に、更にテトラヒドロフルフリルアルコール（THFA）3質量%を添加する。使用したすべての溶媒は水不含であり（<200 ppm H_2O ）、かつ混合を不活性条件下で行う（同様に水不含）。得られた配合物を、最終的に200 nmのPTFEフィルタによって濾過する。

【0066】

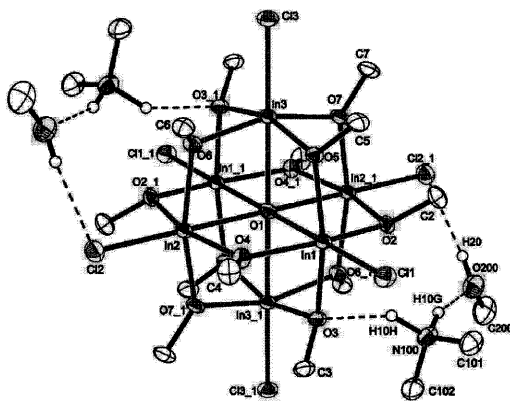
コーティング

50

約 15 mm のエッジ長さ及び約 200 nm 厚の酸化ケイ素コーティング及びITO／金から構成されるフィンガー構造を有するドーパされたケイ素基板を、上記配合物 100 μ l で湿らせた。次いで、スピンのコーティングを 2000 rpm で行う（30 秒）。コーティングされた基板に、このコーティング操作直後に、水銀灯から発生する 150 ～ 300 nm の波長範囲のUV放射を10分間照射する。引き続き、基板を、加熱プレート上で 350 °C の温度にて1時間加熱する。変換後、グローブボックス内で、2 V D S にて電界効果移動度（線形領域における）の値 $\mu_{FE T} = 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を測定することができる。

【図 1】

Abbildung 1:



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 2 3 C</i>	<i>18/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i> 18/12
<i>C 0 1 G</i>	<i>15/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i> 15/00 B
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/368</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 21/368 Z
<i>H 0 1 L</i>	<i>29/786</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/78 6 1 8 B
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/336</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/78 6 1 8 A
<i>H 0 1 L</i>	<i>31/0224</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/78 6 1 7 M
<i>C 0 9 D</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/78 6 1 6 K
			<i>H 0 1 L</i> 29/78 6 1 6 V
			<i>H 0 1 L</i> 31/04 2 6 6
			<i>C 0 9 D</i> 1/00

- (72)発明者 ユルゲン シュタイガー
台湾台北市士林区忠誠路二段10巷 ナンバー22 8エフ
- (72)発明者 アレクセイ メルクロフ
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン カストローパー シュトラーセ 66
- (72)発明者 アーネ ホッペ
ドイツ連邦共和国 ヘアネ アルテンハーフェナー シュトラーセ 35

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0116463 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 F 5/00
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)