



등록특허 10-2032168



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월15일
(11) 등록번호 10-2032168
(24) 등록일자 2019년10월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/12 (2006.01) *C23C 18/14* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7034642
- (22) 출원일자(국제) 2013년06월04일
심사청구일자 2018년01월09일
- (85) 번역문제출일자 2014년12월10일
- (65) 공개번호 10-2015-0024331
- (43) 공개일자 2015년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/061452
- (87) 국제공개번호 WO 2013/186082
국제공개일자 2013년12월19일
- (30) 우선권주장
10 2012 209 918.2 2012년06월13일 독일(DE)

- (56) 선행기술조사문헌
KR1020120051076 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에보니크 레구사 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
- (72) 발명자
스타이거, 위르겐
대만 111 타이페이 시티 쇼린 디스트릭트 종챙 로드 섹션 2 레인10 로 22 8층
프뤼링, 데니스
독일 45768 말 렌바움스트라쎄 5
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 윤종복

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 산화 인듐-함유 층 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 하나 이상의 하기 화학식의 인듐 옥소 알콕시드

 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ (여기서, $b+c=1-20$ 임을 전제로 하여,

$x=3-25$, $y=1-10$, $z=3-50$, $a=0-25$, $b=0-20$, $c=1-20$, $d=0-25$, $e=0, 1$, $M=In, R, R', R''=$ 유기 라디칼, $X=F, Cl, Br, I$, $Y=-NO_3, -NO_2$), 및 하나 이상의 용매를 포함하는 조성물을 기판에 적용하고, 선택적으로 견조하고 산화 인듐-함유 층으로 전환시키는 산화 인듐-함유 층 제조를 위한 유체 상 방법 및 상기 화학식의 인듐-옥소 알콕시드, 상기 인듐-옥소 알콕시드를 포함하는 코팅 조성물, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조가능한 층 및 상기 층의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자
머클로브, 알렉시
독일 45665 레클링하우젠 카스트로퍼스트라쎄 66

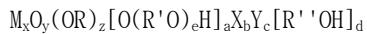
호페, 아르네
독일 44623 헤르네 알펜회페너 스트라쎄 35

명세서

청구범위

청구항 1

i) 하나 이상의 하기 화학식의 인듐 옥소 알콕시드



(여기서, $b+c=1-20$ 임을 전제로 하여,

$$x=3-25,$$

$$y=1-10,$$

$$z=3-50,$$

$$a=0-25,$$

$$b=0-20,$$

$$c=1-20,$$

$$d=0-25,$$

$$e=0, 1,$$

$$M=In,$$

R, R', R'' = 유기 라디칼,

$$X=F, Cl, Br, I,$$

$$Y=-NO_3, -NO_2),$$
 및

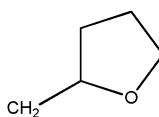
ii) 하나 이상의 용매

를 포함하는 조성물을 기판에 적용하고, 산화 인듐-함유 층으로 전환시키는 것을 특징으로 하는, 산화 인듐-함유 층 제조를 위한 액체 상 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 사용된 하나 이상의 인듐 옥소 알콕시드가 화학식 $M_xO_y(OR)_zY_c$ (여기서, $x=3-20$, $y=1-8$, $z=3-25$, $c=1-20$, $OR=Cl-C15$ -알콕시, -옥시알킬알콕시, -아릴옥시 또는 -옥시아릴알콕시 기 및 $Y=-NO_3$)의 옥소 알콕시드;

또는 화학식 $M_xO_y(OR)_zY_c$ (여기서 $x=3-15$, $y=1-5$, $z=10-20$, $c=4-10$, $R=-CH_3, -CH_2CH_3,$

$-CH_2CH_2OCH_3, -CH(CH_3)_2, -CH(CH_3)CH_2OCH_3, -C(CH_3)_3$ 및/또는  및 $Y=NO_3$)의 것인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 인듐 옥소 알콕시드가 방법에서 사용된 단일 금속 산화물 전구체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 인듐 옥소 알콕시드가 조성물의 총 질량을 기준으로 0.1 내지 15 중량

%의 비율로 존재하는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 용매가 비양성자성 또는 약한 양성자성 용매인 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 6

제5항에 있어서, 하나 이상의 용매가 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테트라하드로푸르푸릴 알콜, 1-메톡시-2-프로판올, *tert*-부탄올 및 툴루엔으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물이 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 내지 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 의 점도를 갖는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 기판이 유리, 규소, 이산화규소, 금속 산화물 또는 전이 금속 산화물, 금속 또는 중합체성 물질로 구성되는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 조성물이 코팅 방법, 인쇄 방법, 분사 방법, 회전식 코팅 방법, 딥핑 방법, 또는 메니스커스 코팅, 슬릿 코팅, 슬롯-다이 코팅 및 커튼 코팅으로 구성되는 군으로부터 선택된 방법에 의해 기판에 적용되는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 전환이 150°C 초과의 온도에서 열적으로 수행되는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 11

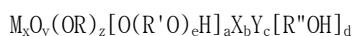
제10항에 있어서, UV, IR 또는 VIS 선이 열적 처리 전, 도중 또는 후에 주입되는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 12

제1항에 있어서, 조성물의 적용 후 및 산화 인듐-함유 층으로의 전환 전에 기판을 건조하는 것을 **특징으로 하는 방법**.

청구항 13

하기 화학식의 인듐 옥소 알콕시드.



(여기서 $b + c = 1 - 20$ 임을 전제로 하여,

$$x = 3 - 25,$$

$$y = 1 - 10,$$

$$z = 3 - 50,$$

$$a = 0 - 25,$$

$$b = 0 - 20,$$

$$c = 1 - 20,$$

$$d = 0 - 25,$$

$$e = 0, 1,$$

M = In,

R, R', R'' = 유기 라디칼,

X = F, Cl, Br, I,

Y = -NO₃, -NO₂)

청구항 14

제13항에 따른 하나 이상의 인듐 옥소 알콕시드 및 하나 이상의 용매를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 인듐-함유 층 제조 방법, 본 방법에서 사용가능한 전구체 및 코팅 조성물, 본 방법에 의해 제조 가능한 층 및 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화 인듐(인듐(III) 산화물, In₂O₃)은, 3.6 내지 3.75 eV의 큰 밴드 갭(증착 층으로 측정함)(문헌[H.S. Kim, P.D. Byrne, A. Facchetti, T.J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12580-12581])으로 인해, 유망한 반도체이다. 몇백 나노미터의 두께를 갖는 박막은 550 nm에서 90 % 초과의 가시 스펙트럼 범위의 높은 투명성을 추가적으로 가질 수 있다. 극도로 잘 정렬된 단일 산화 인듐 결정에서, 160 cm²/Vs 이하의 전하 캐리어 이동도를 측정하는 것이 추가적으로 가능하다.

[0003] 산화 인듐은 반도체성 혼합 산화물 ITO로서 특히 주석(IV) 옥시드(SnO₂)와 함께 종종 사용된다. 가시 스펙트럼 범위의 동일한 투명성을 갖는 ITO 층의 상대적으로 높은 전도성으로 인해, 이들의 하나의 적용분야는 액정 디스플레이(LCD) 분야 내, 특히 "투명 전극"으로서이다. 이러한 보통 도핑된 금속 산화물 층은 특히 높은 진공 하에서 비싼 증착 방법에 의해 산업적으로 제조된다.

[0004] 산화 인듐-함유 층 및 이들의 제조, 특히 ITO 층 및 순수 산화 인듐 층, 및 이들의 제조는 그러므로 반도체 및 디스플레이 산업에서 매우 큰 중요성을 갖는다.

[0005] 산화 인듐-함유 층의 합성을 위해 논의된 가능한 반응물 및 전구체는 다수의 화합물 종류를 포함한다. 예로는 인듐 염을 포함한다. 예를 들어, 마크스(Marks) 등은, 메톡시에탄올에 용해된 염기 모노에탄올아민(MEA) 및 InCl₃로 구성된 전구체 용액을 이용해 제조된 구성 성분을 기술한다. 용액의 스판-코팅 후, 상응하는 산화 인듐 층은 400 °C에서 열적 처리에 의해 얻어진다(문헌[H.S. Kim, P.D. Byrne, A. Facchetti, T.J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12580-12581 and supplemental information]).

[0006] 다른 곳에서, 산화 인듐 합성을 위해 논의된 가능한 반응물 또는 전구체는 인듐 알콕시드이다. 인듐 알콕시드는 하나 이상의 인듐 원자, 하나 이상의 화학식 -OR(R= 유기 라디칼)의 알콕시드 라디칼 및 선택적으로 하나 이상의 유기 라디칼 -R, 하나 이상의 할로겐 라디칼 및/또는 하나 이상의 -OH 또는 -OROH 라디칼로 구성된 화합물이다.

[0007] 산화 인듐 형성의 가능한 용도와 관계 없이, 선행 기술은 다양한 인듐 알콕시드 및 인듐 옥소 알콕시드를 기술한다. 이미 언급된 인듐 알콕시드에 비해, 인듐 옥소 알콕시드는 또한 인듐 원자에 직접 결합되거나 둘 이상의 인듐 원자에 가교되는 하나 이상의 산소 라디칼(옥소 라디칼)을 더 갖는다.

[0008] 메흐로트라(Mehrotra) 등은 인듐(III) 클로라이드(InCl₃)와 Na-OR(여기서 R은 메틸, 에틸, 이소프로필, n-, s-, t-부틸 및 펜틸 라디칼)로부터의 인듐 트리스알콕시드 In(OR)₃의 제조를 기술하였다(문헌[S. Chatterjee, S. R. Bindal, R.C. Mehrotra; *J. Indian Chem. Soc.* 1976, 53, 867]).

- [0009] 칼몰트(Carmalt) 등에 의한 해설 논문(문헌[Coordination Chemistry Reviews 250 (2006), 682-709])은 다양한 갈륨(III) 및 인듐(III) 알콕시드 및 아릴옥시드를 기술하였는데, 이를 중 몇몇은 또한 알콕시드 기에 의해 가교된 상태로 존재할 수 있다. 추가적으로 존재하는 바는 화학식 $In_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$, 보다 구체적으로는 화학식 $[In_5(\mu_5-O)(\mu_3-O^iPr)_4(\mu_2-O^iPr)_4(O^iPr)_5]$ 의 옥소-중심 클러스터로서, 이는 옥소 알콕시드이고 $[In(O^iPr)_3]$ 로부터 제조될 수 없다.
- [0010] N.튜로바(N.Turova) 등에 의한 해설 논문(문헌[Russian Chemical Reviews 73 (11), 1041-1064 (2004)])은, 금속 옥소 알콕시드의 합성, 성질 및 구조를 요약하였는데, 이는 졸-겔 기술을 통한 산화성 물질의 제조를 위한 전구체로서 논문에서 고려되었다. 다수의 다른 화합물들에 대하여, $[Sn_3O(O^iBu)_{10}(^iBuOH)_2]$, 이미 언급된 화합물 $[In_5O(O^iPr)_{13}]$ 및 $[Sn_6O_4(OR)_4]$ ($R = Me, Pr^i$)의 합성 및 구조가 기술되었다.
- [0011] N.튜로바 등의 문헌[Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 17-23 (1994)]은 알콕시드에 대한 연구 결과를 나타내는데, 이는 알콕시드 및 알콕시드-기반 분말의 졸-겔 방법의 개발을 위한 과학적 기반으로서 문헌에서 고려되었다. 이러한 문맥에서, "인듐 이소프로록시드"로 알려진 논의가 또한 존재하는데, 이는 칼몰트 등에서도 기술된 바인 화학식 $M_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$ 의 중심 산소 원자 및 다섯 개의 주변 금속 원자를 갖는 옥소 알콕시드인 것으로 발견되었다.
- [0012] 이러한 화합물 및 이들의 결정구조 합성은 브래들리(Bradley) 등에 의해서도 기술되었다(문헌[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 1258-1259]). 동일한 저자에 의한 추가 연구는 이러한 화합물의 형성이 중간체 형태 $In(O^iPr)_3$ 의 가수분해에 기여할 수 없다는 결론에 이르렀다(문헌[브래들리 등, Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719-726, 1990]). 서(Suh) 등은 이 화합물이 $In(O^iPr)_3$ 로부터 각각의 열적 경로에 의해서 제조될 수 없다는 점을 추가로 발견하였다(문헌[J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9396-9404]). 또한, 브래들리는 이 화합물이 승화될 수 없다는 점을 발견하였다(문헌[브래들리 등, Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719-726, 1990]).
- [0013] 금속 산화물 층은 이론적으로는 많은 방법에 의해 생성될 수 있다.
- [0014] 하나의 금속 산화물 층 제조 수단은 스퍼터링 기술을 기반으로 한다. 그러나, 이러한 기술들은 이들이 높은 진공 하에서 수행되어야만 한다는 단점을 가진다. 추가 단점은 거기에서 제조된 막이 많은 산소 결점을 가진다는 것인데, 이는 이들 층이 제어되고 재생산가능한 화학량론을 확립하는 것을 불가능하게 하여 그러므로 제조된 층의 취약한 성질을 초래한다는 점이다.
- [0015] 금속 산화물 층 제조의 또 다른 이론적인 수단은 화학 기체 상 부착을 기반으로 한다. 예를 들어, 기체 상 부착에 의해 산화 인듐 전구체 예컨데 인듐 알콕시드 또는 인듐 옥소 알콕시드로부터 산화 인듐-함유 층을 제조하는 것이 가능하다. 예를 들어 US 6,958,300 B2는 기체 상 증착, 예를 들어 CVD 또는 ALD에 의한 반도체 또는 금속 산화물 층의 제조에 있어서 화학식 $M_q^1(O)_x(OR^1)_y$ ($q = 1 - 2; x = 0 - 4, y = 1 - 8, M^1 =$ 금속; 예컨데 Ga, In 또는 Zn, $R^1 =$ 유기 라디칼; $x = 0$ 일 때 알콕시드, ≥ 1 일 때 옥소 알콕시드)의 하나 이상의 금속 오르가노 산화물 전구체(알콕시드 또는 옥소 알콕시드)의 이용을 제시한다. 그러나, 모든 기체 상 부착 방법은 이들이 i) 열적 반응 요법을 이용하는 경우, 매우 높은 온도 또는 ii) 전자기 선의 형태에서 전구체의 분해를 위해 요구되는 에너지를 도입하는 경우, 높은 에너지 밀도를 각각 요구한다는 단점을 가진다. 둘 다의 경우에서, 제어된 및 동종의 방법으로 전구체를 분해하는 데 요구되는 에너지를 도입하는 것은 오직 매우 높은 수준의 장치 복잡성으로만 가능하다.
- [0016] 유리하게는, 금속 산화물 층은 그러므로 액체 상 방법에 의해, 즉 금속 산화물로의 전환 전에, 코팅하고자 하는 기판을 금속 산화물의 하나 이상의 전구체의 액체 용액으로 코팅하고 선택적으로 뒤이어 건조하고 전환시키는 하나 이상의 공정 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 금속 산화물 전구체는 금속 산화물-함유 층이 산소 또는 다른 산화성 물질의 존재 또는 부재 하에 형성될 수 있는, 열적으로 또는 전자기 선으로 분해가능한 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 금속 산화물 전구체의 유망한 예로는, 예를 들어, 금속 알콕시드 및 금속 옥소 알콕시드가 있다. 이론적으로, 층은 i) 이용된 금속 알콕시드를 물의 존재 하에 가수분해하고 뒤이어 축합시켜 첫 번째로 겔로 전환시키고, 그 후 금속 산화물로 전환시키는 졸-겔 방법에 의해, 또는 ii) 비수성 용액으

로부터 전환을 통해 제조될 수 있다.

[0017] 액체 상으로부터 인듐 알콕시드로부터의 산화 인듐-함유 층 제조는 또한 선행기술의 일부를 형성한다.

[0018] 상당한 양의 물의 존재 하에 졸-겔 방법을 통한 인듐 알콕시드로부터의 산화 인듐-함유 층 제조는 선행기술의 일부를 형성한다. WO 2008/083310 A1은 금속 알콕시드(예를 들어 화학식 $R^1M-(OR^2)_{y-x}$ 중 하나) 또는 이들의 예비중합체를 기판에 적용한 후, 얻어진 금속 알콕시드 층을 물의 존재 하에 경화시키고 물과 반응시키는 것인, 기판 위에의 무기 층 또는 유기/무기 하이브리드 층 제조 방법을 기술한다. 이용가능한 금속 알콕시드는 인듐, 갈륨, 주석 또는 아연의 알콕시드를 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 방법에 의해 제조가능한 산화 인듐-함유 층은 매우 불균질하고, 만족스러운 전기적 성질을 가지지 않고 추가적으로, 보다 구체적으로, 대기 영향 및 전기적 자극에 대하여 불충분한 안정성을 가진다.

[0019] JP 2007-042689 A는 인듐 알콕시드를 함유할 수 있는 금속 알콕시드 용액 및 이러한 금속 알콕시드 용액을 이용하는 반도체 구성 성분 제조 방법을 또한 기술한다. 금속 알콕시드 막은 열적으로 처리되어 산화물 층으로 전환된다. 그러나, 이러한 시스템 역시 대기 영향 및 전기적 자극에 대하여 충분히 좋은 전기적 성질 및 충분한 안정성을 갖는 충분히 균질한 막을 제공하지 못했다. 순수 산화 인듐 층은 추가적으로 본원에 기술된 방법에 의해 제조될 수 없다.

[0020] WO 2010/094581 A1은 무수성 용액으로부터의 산화 인듐-함유 층의 제조에서의 인듐 알콕시드의 용도를 기술한다. 얻어진 층이 졸-겔 방법에 의해 제조된 층보다 더 균질함에도 불구하고, 무수성 시스템 내의 인듐 알콕시드의 용도는 여전히 인듐 알콕시드-함유 제제의 산화 인듐-함유 층으로의 전환이 얻어진 층의 대기 영향 및 전기적 자극과 관련하여 충분히 좋은 전기적 성능 또는 충분한 안정성을 제공하지 못한다는 단점을 가진다.

[0021] WO 2011/072887 A1은 화학식 $InX(OR)_2$ 의 인듐 할로겐 디알콕시드 제조 방법을 개시하고, WO 2011/073005 A2는 하나 이상의 인듐 할로겐 디알콕시드 $InX(OR)_2$ 를 포함하는 조성물을 이용한 산화 인듐-함유 층의 액체 상 제조 방법을 개시한다. 그러나, 얻어진 인듐 알콕시드-함유 층은 -전기적 성질이 인용된 선행기술에 비해 상당히 이미 개선되었다고 하더라도- 여전히 대기 영향 및 전기적 자극과 관련하여 충분히 좋은 전기적 성질 또는 충분한 안정성을 갖지 못한다. 이는 아마도 클로라이드 잔기가 투입되어 얻어진 금속 산화물 반도체 내에서 산소의 원자가의 포화를 초래하고 그러므로 전자 이동성의 감소를 초래하기 때문일 수 있다(문현[정(Jeong) 등, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 11773-11780]).

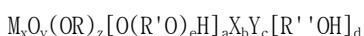
[0022] WO 2010/122274 A1에 따르면, 금속 산화물 반도체의 안정성은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 첨가에 의해 증가될 수 있으나, 얻어진 층은 좋은 반도체성 성질을 가지지 않는다.

[0023] 마지막으로, WO 2011/020781 A1은 화학식 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$ 의 인듐 옥소 알콕시드를 포함하는 조성물을 이용하는 산화 인듐-함유 층의 액체 상 제조 방법을 기술하는데, 이는 제어되고, 균질하고 재생산가능한 화학량론, 높은 균질성 및 양호한 전기적 성능을 가지는 산화 인듐 층을 초래한다. 그러나, 단점은, 이러한 산화 인듐-함유 층이 여전히 대기 영향(더 구체적으로는 대기 내 존재하는 산소 및/또는 물에 대해) 및 전기적 자극(더 구체적으로는 음성 바이어스 자극 내에서 여전히 불충분한 안정성)과 관련하여 충분히 좋은 전기적 성질 및 특히 충분한 안정성을 초래하지 못한다는 단점을 가진다.

발명의 내용

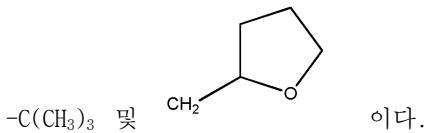
[0024] 그러므로 본 발명의 목표는 선행기술의 단점을 회피한 산화 인듐-함유 층 제조 방법을 제공하는 것이다. 더 구체적으로는, 대기 영향 및 전기적 자극과 관련하여 제어되고, 균질하고 재생산가능한 화학량론, 높은 균질성 및 양호한 전기적 성능 및 양호한 안정성을 갖는 산화 인듐 층을 초래하는 방법이 제공된다.

[0025] 이러한 목표들은 하나 이상의 하기 화학식의 인듐 옥소 알콕시드



[0027] (여기서, $b+c=1-20$ 임을 전제로 하여, $M=In$, $x=3-25$, $y=1-10$, $z=3-50$, $a=0-25$, $b=0-20$, $c=1-20$, $d=0-25$, $e=0, 1$, R , R' , $R''=$ 유기 라디칼, $X=F$, Cl , Br , I , $Y=-NO_3$, $-NO_2$), 및 ii) 하나 이상의 용매를 포함하는 조성물을 기판에 적용하고, 선택적으로 건조하고 산화 인듐-함유 층으로 전환시키는 산화 인듐-함유 층 제조를 위한 액체 상 방법에 의해 달성된다. 바람직한 R , R' , 및 R'' 라디칼은 C1-C15-알킬, -

알콕시알킬, -아릴 또는 -옥시아릴알킬 기 (여기서 각각의 경우에 접두어 C1-C15는 탄소수 1 내지 15의 라디칼을 나타냄), 및 특히 바람직한 R, R' 및 R" 라디칼은 = $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$,



[0028] 용액으로부터 산화 인듐-함유 층의 제조를 위한 본 발명에 따른 액체 상 방법은 코팅하고자 하는 기판을 하나 이상의 금속 산화물 전구체를 함유하는 액체 용액으로 코팅한 후 선택적으로 건조하는 하나 이상의 가공 단계를 포함하는 방법이다. 보다 구체적으로는, 이는 스퍼터링 또는 CVD 방법이 아니다. 본 발명에 따른 액체 상 방법은 비수성 조성물로 또는 수성 조성물로의 콜-겔 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 비수성 방법이다. 금속 산화물 전구체는 열적으로 또는 전자기 선으로 분해가능한 화합물을 의미하는 것으로 이해되는데, 이는 금속 산화물-함유 층이 산소 또는 다른 산화성 물질의 존재 또는 부재 하에 형성될 수 있다. 본 발명의 문맥에서 액체 조성물은 SATP 조건(("표준 상온 및 압력", T = 25 °C 및 p = 1013 hPa") 하에서 및 코팅하고자 하는 기판에 적용시에 액체 형태인 것들을 의미하는 것으로 이해된다. 비수성 용액 또는 무수성 조성물은 본원 및 이후에서, H₂O 200 ppm을 초과하지 않는 용액 또는 제제를 의미하는 것으로 이해된다. 이에 상응하게, 수성 조성물은 더 높은 수분 함량을 가진다.

[0029] 본 발명에 따른 방법의 제조물, 산화 인듐-함유 층은 필수적으로 산화 형태로 존재하는 인듐 원자 또는 이온을 포함하는 금속- 또는 반금속-함유 층을 의미하는 것으로 이해된다. 선택적으로, 산화 인듐-함유 층은 또한 형성된 부산물의 불완전한 제거 또는 불완전한 전환으로부터의 카르벤, 할로겐 또는 알콕시드 성분을 포함할 수 있다. 이러한 산화 인듐-함유 층은 순수 산화 인듐 층, 즉 산화 형태로 존재하는 인듐 원자 또는 이온으로 필수적으로 구성되거나 그 자체가 원소 형태 또는 산화 형태로 존재할 수 있는 추가 금속의 일부를 포함할 수 있는 임의의 카르벤, 알콕시드 또는 할로겐 성분을 무시한 것일 수 있다. 순수 산화 인듐 층을 얻기 위해, 오직 인듐-함유 전구체, 바람직하게는 오직 인듐 옥소 알콕시드 화합물 및 선택적으로 인듐 알콕시드만이 본 발명에 따른 방법에서 사용되어야 한다. 이와 대조적으로, 인듐-함유 전구체에 더하여 다른 금속을 포함하는 층을 얻기 위해서는, 0의 산화 상태에 있는 금속의 전구체(비대전된 형태의 추가 금속을 함유하는 층을 제조하기 위해) 또는 금속 산화물 전구체(예를 들어 다른 금속 알콕시드 또는 옥소 알콕시드)를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0030] 오늘날까지 문헌에는 기술된 바 없는, 화학식 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 의 본 발명의 전구체가, 예를 들어, AgNO₃ 또는 이미 선행기술에서 공지된 화합물 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_b[R''OH]_d$ (여기서 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" = 유기 라디칼, 및 X = F, Cl, Br, I)과의 반응 매질 내 난용성 클로라이드 화합물을 형성하는 이온성 및 양이온이 될 경향을 갖는 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 동일한 시약과의 In₆O₂X₆(OR)₆(R'CH(O)COOR")₂(HOR)_x(HNR'')₂y(WO 2012/010427 A1 참조) 또는 In₂O₂(OH)(OR)₁₂X₄(ROH)_x(WO 2012/010464 A1 참조)의 반응이 또한 적절하다. WO 2011/072887 A1에 따라 제조가능한 화학식 InX(OR)₂의 할로겐-함유 인듐 할로겐 디알콕시드로부터의 합성이 또한 적절하다.

[0031] 특히 안정한 층이 필수적으로 임의의 할로겐 잔기를 더이상 갖지 않는 인듐 옥소 알콕시드, 즉 화학식 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ (여기서 b = 0)의 화합물들로 달성될 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 인듐 옥소 알콕시드는 화학식 $M_xO_y(OR)_zY_c$ (여기서 x = 3 ~ 20, y = 1 ~ 8, z = 3 ~ 25, c = 1 ~ 20, OR = C1-C15-알콕시, -옥시알킬알콕시, -아릴옥시 또는 -옥시아릴알콕시 기, Y = $-\text{NO}_3$) 중 하나 및 보다 바람직하게는 화학식 $M_xO_y(OR)_zY_c$ (여기서 x = 3 ~ 15, y = 1 ~ 5, z = 10 ~ 20, c = 4 ~ 10, R = $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 및/또는 CH_2 및 Y = $-\text{NO}_3$) 중 하나이다. 이들은 대기 영향 및 전기적 자극에 대하여 특히 양호한 안정성을 갖는 층의 제조에 적절하다는 장점을 가진다.

[0033] 이용된 인듐 옥소 알콕시드가 화학식 In(OCH₃)₂Cl의 반응물로부터 제조가능한 방법이 매우 특히 바람직하다.

- [0034] 본 발명에 따른 방법은 인듐 옥소 알콕시드가 단일 금속 산화물 전구체로서 이용될 때 산화 인듐 층의 제조에 특히 적절하다. 단일 금속 산화물 전구체가 화학식 $\text{In}_6\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_6$ 을 가질 때 매우 특히 적절한 층이 얻어진다.
- [0035] 하나 이상의 인듐 옥소 알콕시드는 조성물의 총 질량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0036] 조성물은 하나 이상의 용매를 더 함유하는데, 즉 조성물은 한 용매 또는 상이한 용매의 혼합물을 함유할 수 있다. 본 발명에 따른 방법을 위해 제제에서 바람직하게 사용가능한 것은 비양성자성 및 약한 양성자성 용매, 즉 비양성자성 비극성 용매, 즉 알칸, 치환된 알칸, 알켄, 알킨, 지방족 또는 방향족 치환기가 없거나 있는 방향족, 할로겐화 탄화수소, 테트라메틸실란의 군, 비양성자성 극성 용매, 즉 에테르, 방향족 에테르, 치환된 에테르, 에스테르 또는 산 무수물, 케톤, 3 급 아민, 니트로메탄, DMF(디메틸포름아미드), DMSO(디메틸 솔록시드) 또는 프로필렌 카르보네이트, 및 약한 양성자성 용매, 즉 알콜, 1 급 및 2 급 아민 및 포름알데히드의 군으로부터 선택된 것들이다. 특히 바람직하게 사용가능한 용매는 알콜 및 또한 톨루엔, 크실렌, 아니솔, 메시틸렌, n-헥산, n-헵тан, 트리스(3,6-디옥사헵틸)아민(TDA), 2-아미노메틸테트라하이드로푸란, 페네톨, 4-메틸 아니솔, 3-메틸아니솔, 메틸 벤조에이트, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트랄린, 에틸 벤조에이트 및 디에틸 에테르이다. 매우 특히 바람직한 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로푸르푸릴 알콜, 1-메톡시-2-프로판올, tert-부탄올 및 툴루엔, 및 그의 혼합물이다.
- [0037] 특히 양호한 인쇄성 또는 코팅성을 달성하기 위해서는, 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 조성물은 DIN 53019 1 및 2 부분에 따라 결정되고 20 °C에서 측정됐을 때, 1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 내지 10 $\text{Pa} \cdot \text{s}$, 특히 1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 내지 100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 의 점도를 가지는 것이 바람직하다. 대응되는 점도는 중합체, 셀룰로스 유도체 또는 예컨데 에어로실(Aerosil) 상표명 하에서 얻을 수 있는 SiO_2 의 첨가에 의해, 및 특히 PMMA, 폴리비닐 알콜, 우레탄 중점제 또는 폴리아크릴레이트 중점제에 의해 확립될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 방법에서 이용되는 기판은 바람직하게는 유리, 규소, 이산화규소, 금속 산화물 또는 전이 금속 산화물, 금속 또는 중합체성 물질, 특히 PI 또는 PET로 구성되는 기판이다.
- [0039] 본 발명에 따른 방법은 특히 유리하게는 인쇄 방법(특히 플렉소(flexographic)/그래비어(gravure) 인쇄, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 디지털 인쇄 및 스크린 인쇄), 분사 방법, 회전식 코팅 방법("스핀-코팅"), 딥핑 방법("딥-코팅")으로부터 선택된 코팅 방법, 및 메니스커스 코팅, 슬릿 코팅, 슬롯-다이(slot-die) 코팅 및 커튼 코팅으로부터 선택된 방법이다. 본 발명에 따른 코팅 방법은 가장 바람직하게는 인쇄 방법이다.
- [0040] 코팅 후 및 전환 전에, 코팅된 기판은 추가적으로 건조될 수 있다. 이러한 목적을 위한 대응되는 측정 및 조건은 통상의 기술자에게 공지되어 있다.
- [0041] 산화 인듐-함유 층으로의 전환은 열적 경로 및/또는 전자기 선, 특히 화학 선으로의 조사에 의해 수행될 수 있다. 150 °C 초과의 온도에서 열적 경로에 의해 전환되는 것이 바람직하다. 그러나, 전환을 위해 250 °C 내지 360 °C의 온도가 이용될 때 특히 좋은 결과가 달성될 수 있다.
- [0042] 통상, 몇 초에서 최대 몇 시간의 전환 시간이 사용된다.
- [0043] 열적 전환은 열적 처리 전, 도중 또는 후에 UV, IR 또는 VIS 선을 주입하거나 코팅된 기판을 공기 또는 산소로 처리함에 의해 추가적으로 촉진될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 층의 품질은 추가적으로 조합된 열적 및 기체 처리(H_2 또는 O_2), 플라즈마 처리(Ar , N_2 , O_2 또는 H_2 플라즈마), 레이저 처리(UV, VIS 또는 IR 범위 내 파장) 또는 오존 처리에 의해 더 개선될 수 있는데, 이는 전환 단계에 뒤따른다.
- [0045] 본 발명은 오늘날까지 문헌에는 기술된 바 없고, 화학식 $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OR})_z[\text{O}(\text{R}'\text{O})_e\text{H}]_a\text{X}_b\text{Y}_c[\text{R}''\text{OH}]_d$ (여기서 $\text{M} = \text{In}$, $x = 3 - 25$, $y = 1 - 10$, $z = 3 - 50$, $a = 0 - 25$, $b = 0 - 20$, $c = 1 - 20$, $d = 0 - 25$, $e = 0, 1$, R , R' , $\text{R}'' =$ 유기 라디칼, $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I , 및 $\text{Y} = -\text{NO}_3$, $- \text{NO}_2^-$)이고, $b + c = 1 - 20$)인 인듐 옥소 알콕시드 및 이미 상술된 바 있고 이와 유사하게 오늘날까지 문헌에는 기술된 바 없는 이들의 바람직한 형태 및 하나 이상의 본 발명의 인듐 옥소 알콕시드 및 하나 이상의 용매를 포함하는 이들의 코팅 조성물을 추가로 제공한다.
- [0046] 조성물은 한 용매 또는 상이한 용매들의 혼합물을 함유할 수 있다. 제제에서 본 발명에 따른 방법을 위해 바람

직하게 사용가능한 용매는 비양성자성 및 약한 양성자성 용매, 즉 비양성자성 비극성 용매, 즉 알칸, 치환된 알칸, 알켄, 알킨, 지방족 또는 방향족 치환기가 없거나 있는 방향족, 할로겐화 탄화수소, 테트라메틸실란의 군, 비양성자성 극성 용매, 즉 에테르, 방향족 에테르, 치환된 에테르, 에스테르 또는 산 무수물, 케톤, 3 급 아민, 니트로메탄, DMF(디메틸포름아미드), DMSO(디메틸 술폴시드) 또는 프로필렌 카르보네이트, 및 약한 양성자성 용매, 즉 알콜, 1 급 및 2 급 아민 및 포름알데히드의 군으로부터 선택된 것들이다. 특히 바람직하게 사용가능한 용매는 알콜 및 또한 톨루엔, 크실렌, 아니솔, 메시틸렌, n-헥산, n-헵탄, 트리스(3,6-디옥사헵틸)아민(TDA), 2-아미노메틸테트라하이드로푸란, 페네톨, 4-메틸아니솔, 메틸 벤조에이트, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트랄린, 에틸 벤조에이트 및 디에틸 에테르이다. 매우 특히 바람직한 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로푸르푸릴 알콜, 1-메톡시-2-프로판올, *tert*-부탄올 및 톨루엔, 및 그의 혼합물이다.

[0047] 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조가능한 산화 인듐-함유 층을 더 제공한다. 본 발명에 따른 방법을 통해 제조가능하고 순수 산화 인듐 층인 산화 인듐-함유 층에 의해 특히 양호한 성질이 얻어진다.

[0048] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조가능한 산화 인듐-함유 층은 전자 부품, 특히 트랜지스터(특히 박막 트랜지스터), 다이오드, 센서 또는 태양 전지의 제조에 유리하게도 적절하다.

[0049] 이하의 실시예들은 본 발명의 주제를 구체적으로 예시하기 위한 의도이다.

[0050] 실시예:

[0051] 실시예 1

[0052] 합성

[0053] a) 메탄올 내에서의 본 발명의 물질 합성

[0054] 대기중 산소 배제 하에 합성을 수행하였다.

[0055] 인듐 클로로 디메톡시드 25 g(1.0 중량%)을 무수 메탄올 3 l에 용해시켰다. 뒤이어, 질산은 17.62 g을 첨가하였고 혼합물을 빛의 부재 하에 12 시간 동안 교반시켰다. 형성된 고체(부산물)를 여과해 걸렸고 투명한 용액을 40 °C에서 감압 하에 농축시켰다. 남아있는 고체(생성물)를 12 시간 동안 1 mbar에서 건조시켰고 옮겼다.

[0056] b) 2-메톡시에탄올 내에서의 본 발명의 물질 합성

[0057] 대기중 산소의 배제 하에 합성을 수행하였다.

[0058] 인듐 클로로 디메톡시드 2.5 g(4.9 중량%)을 무수 2-메톡시에탄올 50 ml에 용해시켰다. 뒤이어, 질산은 1.76 g을 첨가하였고 혼합물을 빛의 부재 하에 12 시간 동안 교반시켰다. 형성된 고체(부산물)를 여과해 걸렸고 투명한 용액을 40 °C에서 감압 하에 농축시켰다. 남아있는 고체(생성물)를 12 시간 동안 1 mbar에서 건조시켰고 옮겼다.

[0059] c) 테트라하이드로푸르푸릴 알콜 내에서의 본 발명의 물질 합성

[0060] 대기중 산소의 배제 하에 합성을 수행하였다.

[0061] 인듐 클로로 디메톡시드 2.5 g(4.5 중량%)을 무수 테트라하이드로푸르푸릴 알콜 50 ml에 용해시켰다. 뒤이어, 질산은 1.76 g을 첨가하였고 혼합물을 빛의 부재 하에 >12 시간 동안 교반시켰다. 형성된 고체(부산물)를 여과해 걸렸고 투명한 용액을 40 °C에서 감압 하에 농축시켰다. 남아있는 고체(생성물)를 12 시간 동안 1 mbar에서 건조시켰고 옮겼다.

[0062] 실시예 2

[0063] TFT의 가공 및 자극 시험

[0064] a) 본 발명의 실시예

[0065] 약 15 mm의 모서리 길이를 갖고 약 200 nm 두께의 산화 규소 코팅 및 ITO/금의 팽거 구조를 갖는 도핑된 규소 기판을 스판-코팅(30 초 동안 2000 rpm)에 의해 2-메톡시에탄올 내에서 실시예 1b)에 따라 형성된 생성물을 함유하는 5 중량% 용액 100 μl로 코팅시켰다. 코팅 작업 후, 코팅된 기판을 1 시간 동안 350 °C의 온도에서 공기 하에 건조시켰다. 반도체 층을 폴리디메틸실록산(PDMSi)의 층으로 부동화시켰다. BuOH로부터의 PDMSi의 용액을 스판-코팅으로 적용시킨 후 샘플을 1 시간 동안 350 °C에서 열처리시켰다.

[0066]

a) 비교예

[0067]

약 15 mm의 모서리 길이를 갖고 약 200 nm 두께의 산화 규소 코팅 및 ITO/금의 평거 구조를 갖는 도핑된 규소 기판을 스핀-코팅(30 초 동안 2000 rpm)에 의해 2-메톡시에탄올 내에서 인듐 클로로 디메톡시드를 함유하는 5 중량% 용액 100 μ l로 코팅시켰다. 코팅 작업 후, 코팅된 기판을 1 시간 동안 350 °C의 온도에서 공기 하에 건조시켰다. 반도체 층을 폴리디메틸실록산(PDMSi)의 층으로 부동화시켰다. BuOH로부터의 PDMSi의 용액을 스핀-코팅으로 적용시킨 후 샘플을 1 시간 동안 350 °C에서 열처리시켰다.

[0068]

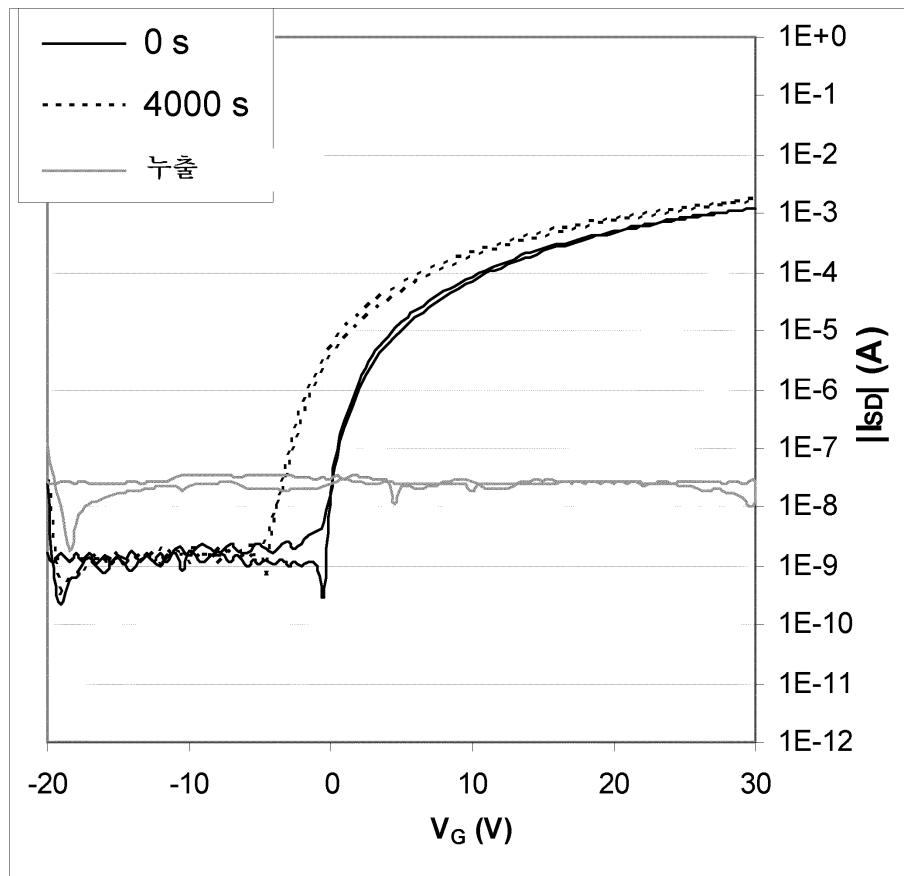
본 발명의 코팅은 음의 바이어스 자극($V_{GS} = -20$ V, $V_{DS} = 5$ V, $t = 4000$ s) 하에서 비교예 층(도 2)보다 더 나은 전기적 안정성을 나타냈다(도 1). 개시 전압에서의 변환은 -3.5 V 및 -7.5 V였다. 또한, 본 발명의 코팅은 특히 대기 영향에 대해 더 나은 안정성을 가졌다.

[0069]

두 도면은 $V_{DS} = 10$ V; TFT(채널 폭 2000 μ m 및 채널 길이 20 μ m)에서의 각각의 이동 특성을 나타낸다.

도면

도면1



도면2

