

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195916号
(P6195916)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 15/00 (2006.01)

C O 1 G 15/00 B

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 A

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-516550 (P2015-516550)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月4日(2013.6.4)
 (65) 公表番号 特表2015-522509 (P2015-522509A)
 (43) 公表日 平成27年8月6日(2015.8.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/061452
 (87) 国際公開番号 W02013/186082
 (87) 国際公開日 平成25年12月19日(2013.12.19)
 審査請求日 平成28年6月1日(2016.6.1)
 (31) 優先権主張番号 102012209918.2
 (32) 優先日 平成24年6月13日(2012.6.13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(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 シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (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
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化インジウム含有層の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化インジウム含有層を製造する液相法において、

i) 一般式

$$M_x O_y (OR)_z [O(R'O)_e H]_a X_b Y_c [R''OH]_d$$
ここで、 $x = 3 \sim 25$ 、 $y = 1 \sim 10$ 、 $z = 3 \sim 50$ 、 $a = 0 \sim 25$ 、 $b = 0 \sim 20$ 、 $c = 1 \sim 20$ 、 $d = 0 \sim 25$ 、 $e = 0, 1$ 、 $M = In$ 、 $R, R', R'' =$ 有機基、 $X = F, Cl, Br, I$ 、 $Y = -NO_3, -NO_2$ であり、但し、 $b + c = 1 \sim 20$ であるものとし、の少なくとも1つのインジウムオキソアルコキ
シド、および

ii) 少なくとも1つの溶剤

を含有する組成物を基体上に施与し、任意に乾燥させ、および酸化インジウム含有層に変換することを特徴とする、前記液相法。

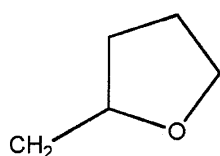
【請求項 2】

少なくとも 1 つのインジウムオキソアルコキシドとして、一般式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 、ここで、 $x = 3 \sim 20$ 、 $y = 1 \sim 8$ 、 $z = 3 \sim 25$ 、 $c = 1 \sim 20$ であり、 $OR = C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{15}$ オキシアリールアルコキシ基、 $C_1 \sim C_{15}$ アリールオキシ基または $C_1 \sim C_{15}$ オキシアリールアルコキシ基であり、かつ、 $Y = -NO_3$ であるものとする、のオキソアルコキシドを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのインジウムオキソアルコキシドとして、一般式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 、ここで、 $x = 3 \sim 15$ 、 $y = 1 \sim 5$ 、 $z = 10 \sim 20$ 、 $c = 4 \sim 10$ であり、
 $R = -CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ および / または

【化 1】



であり、かつ、 $Y = NO_3$ であるものとする、のオキソアルコキシドを使用することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記の少なくとも 1 つのインジウムオキソアルコキシドは、前記方法で使用される、唯一の金属酸化物前駆体であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記の少なくとも 1 つのインジウムオキソアルコキシドは、前記組成物の全質量に対して、 $0.1 \sim 1.5$ 質量% の割合で存在することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記の少なくとも 1 つの溶剤は、非プロトン性溶剤または弱プロトン性溶剤であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記の少なくとも 1 つの溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、t - ブタノールおよびトルエンからなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記組成物は、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記基体は、ガラス、シリコン、二酸化ケイ素、金属酸化物または遷移金属酸化物、金属またはポリマー材料からなることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

無水組成物を基体上に被覆法、印刷法、噴霧法、回転被覆法、浸漬法、またはメニスカスコーティング法、スリットコーティング法、スロットダイコーティング法およびカーテンコーティング法からなる群から選択された方法により施与することを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記変換は、150 を上回る温度により熱的に行なうことを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

熱処理前、熱処理中または熱処理後に、UV線、IR線またはVIS線を照射すること
を特徴とする、請求項11記載の方法。

【請求項13】

一般式 $M_xO_y(O R)_z[O(R'O)_eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$

ここで、 $x = 3 \sim 25$ 、

$y = 1 \sim 10$ 、

$z = 3 \sim 50$ 、

$a = 0 \sim 25$ 、

$b = 0 \sim 20$ 、

$c = 1 \sim 20$ 、

$d = 0 \sim 25$ 、

$e = 0、1$ 、

$M = In$ 、

$R、R'、R'' = \text{有機基}$ 、

$X = F、Cl、Br、I$ 、

$Y = -NO_3、-NO_2$ であり、

但し、 $b + c = 1 \sim 20$ であるものとする、のインジウムオキソアルコキシド。

【請求項14】

請求項13記載の少なくとも1つのインジウムオキソアルコキシドおよび少なくとも1
つの溶剤を含有する被覆組成物。

【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の製造法、この方法で使用可能な前駆体および被覆組
成物、前記方法で製造可能な層および当該層の使用に関する。

【0002】

酸化インジウム（酸化インジウム（III）（ In_2O_3 ））は、3.6～3.75 eVの
大きなバンドギャップ（蒸着層について測定した）[H. S. Kim, P. D. Byrne,
A. Facchetti, T. J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12580-12581]に基づいて、前途有望な半導体である。さらに
、数百ナノメートルの厚さの薄手のフィルムは、550 nmの際に90%を上回る可視ス
ペクトル範囲内で高い透過性を有することができる。そのうえ、極めて高度に秩序配列さ
れた酸化インジウム単結晶において、160 cm²/Vsまでの電荷キャリアー移動度を
測定することができる。

【0003】

酸化インジウムは、しばしば、とりわけ、酸化錫（IV）（ SnO_2 ）とともに、混合
酸化物半導体ITOとして使用される。前記酸化インジウムは、ITO層の比較的高い導
電率に基づくと同時に可視スペクトル範囲内での透過性に基づいて、とりわけ、液晶ディ
スプレイ（LCD; liquid crystal display）の範囲内で、殊に
「透過性電極」として使用される。前記のたいいていドープされた金属酸化物層は、工業的
に、とりわけ高価な蒸着法によって高真空中で製造される。

【0004】

したがって、酸化インジウム含有層およびその製造、殊にITO層および純粋な酸化イン
ジウム層、ならびにこれらの製造は、半導体工業およびディスプレイ工業にとって著し
く重要である。

【0005】

酸化インジウム含有層を合成するのに考えられうる反応体または前駆体として、数多く

10

20

30

40

50

の化合物種が検討される。前記の化合物種には、例えばインジウム塩が所属する。すなわち、Marksらは、構造部品の製造の際に、 InCl_3 とメトキシエタノール中に溶解された塩基モノエタノールアミン(MEA)とからなる前駆体溶液が使用される当該構造部品を記載している。前記溶液の回転塗布(Spin-coating)後に、対応する酸化インジウム層が400℃での熱処理によって製造される。[H. S. Kim, P. D. Byrne, A. Facchetti, T. J. Marks; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12580-12581および補遺]。

【0006】

前記刊行物の別の箇所では、酸化インジウム合成について考えられうる反応体または前駆体として、インジウムアルコキシドが検討されている。その際に、インジウムアルコキシドとは、少なくとも1個のインジウム原子と式-OR(R=有機基)の少なくとも1個のアルコキシド基と任意に、1個以上の有機基-Rおよび/または1個以上のハロゲン基および/または1個以上の基-OHもしくは-OROHとからなる化合物であると解釈すべきである。

【0007】

技術水準において、酸化インジウム形成について考えられうる使用とは無関係に、さまざまなインジウムアルコキシドおよびインジウムオキソアルコキシドが記載されている。既述されたインジウムアルコキシドとは異なり、インジウムオキソアルコキシドは、なお少なくとも1個のさらなる、インジウム原子に直接結合されたかまたは少なくとも2個のインジウム原子を架橋する酸素基(オキソ基)を有する。

【0008】

Mehrotraらは、インジウム-トリス-アルコキシド $\text{In}(\text{OR})_3$ を、塩化インジウム(III)(InCl_3)と Na-OR とから製造することを記載しており、その際にRは、-メチル基、-エチル基、-イソプロピル基、-n-ブチル基、-s-ブチル基、-t-ブチル基および-ペンチル基を表わす。[S. Chatterjee, S. R. Bindal, R. C. Mehrotra; J. Indian Chem. Soc. 1976, 53, 867]。

【0009】

Carmaltら(Coordination Chemistry Reviews 250 (2006), 682-709)の概要記事には、一部分がアルコキシド基により架橋されて存在していてもよい、さまざまなガリウム(III)アルコキシドおよびインジウム(III)アルコキシドならびにガリウム(III)アリアルコキシドおよびインジウム(III)アリアルコキシドが記載されている。さらに、式 $\text{In}_5(\mu\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ 、より正確には $[\text{In}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$ のオキソが中心に配置されたクラスタが紹介されており、このクラスタは、オキソアルコキシドであり、かつ $[\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ から製造されうるものではない。

【0010】

N. Turovaら, Russian Chemical Reviews 73(11), 1041-1064(2004)の概要記事は、そこでゾルゲル技術による酸化金属材料を製造するための前駆体とみなされる金属オキソアルコキシドの合成、性質および構造を含む。数多くの別の化合物の他に、 $[\text{Sn}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{10}(\text{O}^i\text{BuOH})_2]$ 、既述した化合物 $[\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ および $[\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OR})_4]$ (R=Me、Prⁱ)の合成および構造が記載されている。

【0011】

N. Turovaら, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 17-23(1994)の記事には、アルコキシドについての研究結果が紹介されており、そこで、このアルコキシドは、アルコキシドおよびアルコキシドをベースとする粉末のゾルゲル法を開発するための学術的な基礎と見なされている。この記事内容には、とりわけ、誤認された「インジウムイソプロポキシド」につい

10

20

30

40

50

ても詳説されており、このインジウムイソプロポキシドは、Carmaltらにより記載された、式 $M_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$ の、中心の酸素原子および5個の包囲する金属原子を有するオキソアルコキシドであることが明らかになった。

【0012】

前記化合物の合成および当該化合物の結晶構造は、Bradleyら、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1988, 1258-1259によって記載されている。前記著者のさらなる研究は、前記化合物の形成がそうこうする間に生じた $In(O^iPr)_3$ の加水分解に帰するものではないという結果を生じた(Bradley et al., Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719-726, 1990)。さらに、Suhらは、J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9396-9404で、前記化合物が熱的方法でも $In(O^iPr)_3$ から製造不可能であることを確認した。さらに、Bradley(Bradley et al., Polyhedron Vol. 9, No. 5, pp. 719-726, 1990)により、前記化合物は昇華されえないことが確認された。

【0013】

金属酸化物層は、原理的に、さまざまな方法により製造されうる。

【0014】

金属酸化物層を製造する方法は、スパッタ技術に基づくものである。しかし、この技術は、高真空中で実施されなければならないという欠点を有する。さらなる欠点は、前記技術で製造されたフィルムが、前記層の意図されかつ再現しうる化学量論による調節を不可能にし、ひいては製造された層の劣悪な性質をまねく、多数の酸素欠陥を有することである。

【0015】

金属酸化物層を製造する別の原理的な方法は、化学気相蒸着に基づくものである。すなわち、例えば、酸化インジウム含有層は、酸化インジウム前駆体、例えばインジウムオキシドまたはインジウムオキソアルコキシドから、気相蒸着により製造されうる。すなわち、例えば米国特許第6958300号明細書B2には、気相蒸着、例えばCVDまたはALDによる半導体または金属酸化物層の製造の際に、一般式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ ($q = 1 \sim 2$, $x = 0 \sim 4$, $y = 1 \sim 8$, M^1 = 金属、例えばGa、InまたはZn、 R^1 = 有機基、 $x = 0$ には、アルコキシド、1以上には、オキソアルコキシド)の少なくとも1つの金属有機オキシド前駆体(アルコキシドまたはオキソアルコキシド)を使用することが教示されている。しかし、全ての気相蒸着法は、当該気相蒸着法が、i) 熱的反応実施の場合に極めて高い温度の使用を必要とし、或いはii) 電磁波の形の前駆体の分解に必要とされるエネルギーを導入する場合に高いエネルギー密度を必要とするという欠点をもつ。双方の場合には、最も高い装置的費用を用いてのみ、前駆体の分解に必要とされるエネルギーを意図的に、かつ単一に導入することが可能である。

【0016】

したがって、好ましくは、金属酸化物層は、液相法により、すなわち、金属酸化物への変換前に、被覆すべき基体を金属酸化物の少なくとも1つの前駆体の溶液で被覆し、任意に続いて乾燥し、かつ変換する、少なくとも1つの方法工程を含む方法により製造される。その際に、金属酸化物前駆体とは、酸素または別の酸化物質の存在下または不在下で金属酸化物含有層を形成しうる、熱分解可能かまたは電磁線を用いて分解可能な化合物であると解釈すべきである。金属酸化物前駆体の顕著な例は、例えば金属アルコキシドおよび金属オキソアルコキシドである。その際に、原理的に、前記層の製造は、i) 使用される金属アルコキシドを水の存在下に加水分解および次の縮合によって最初に反応させてゲルとし、次に金属酸化物に変換するゾルゲル法により行なうことができるか、またはii) 非水性溶液からの変換により行なうことができる。

【0017】

その際に、酸化インジウム含有層を液相からのインジウムアルコキシドから製造することも技術水準に属する。

【0018】

著量な水の存在下でのゾルゲル法によるインジウムアルコキシドからの酸化インジウム含有層の製造は、技術水準に属する。WO 2008/083310 A1には、金属アルコキシド（例えば一般式 $R^1M - (OR^2)_{y-x}$ の1つ）またはそのプレポリマーを基体上に施与しかつ次に生じる金属アルコキシド層を水の存在下に水と反応させて硬化させる、無機層または有機/無機ハイブリッド層を基体上に製造する方法が記載されている。使用可能な金属アルコキシドは、とりわけ、インジウム、ガリウム、錫または亜鉛の当該金属アルコキシドであることができる。しかし、前記方法により製造可能な酸化インジウム含有層は、極めて不均一であり、満足すべき電氣的性質を示さず、かつさらに、殊に、環境への影響および電氣的ストレスに関連して十分には安定性でない。

10

【0019】

特開2007-042689号公報には、インジウムアルコキシドを含有しうる金属アルコキシド溶液、ならびにこの金属アルコキシド溶液を使用する、半導体構造素子を製造する方法が記載されている。金属アルコキシドフィルムは、熱処理されかつ酸化物層に変換される。しかし、この系も環境への影響および電氣的ストレスに関連して、十分に良好な電氣的性質および十分な安定性を有する、十分に均一なフィルムを供給しない。さらに、純粋な酸化インジウム層は、前記刊行物中に記載された方法で製造しえない。

【0020】

WO 2010/094581 A1には、酸化インジウム含有層を無水溶液から製造する際にインジウムアルコキシドを使用することが記載されている。生じる層は、ゾルゲル法により製造された層の場合よりも実際に均一であるが、しかし、無水系中でのインジウムアルコキシドの使用は、酸化インジウム含有層へのインジウムアルコキシド含有配合物の変換により、生じる層の環境への影響および電氣的ストレスに関連して、十分に良好な電氣的性能および十分な安定性がもたらされていないという欠点を依然としてもつ。

20

【0021】

WO 2011/072887 A1には、一般式 $InX(OR)_2$ のインジウムハロゲンジアルコキシドを製造する方法が開示され、およびWO 2011/073005 A2には、少なくとも1つの当該インジウムハロゲンジアルコキシド $InX(OR)_2$ を含有する組成物を使用する、酸化インジウム含有層を製造するための液相法が開示されている。しかし、今までに実施された技術水準と比較して電氣的性質が既に改善されているにもかかわらず、生じるインジウムアルコキシド含有層は、環境への影響および電氣的ストレスに関連して、十分に良好な電氣的性能および十分な安定性をなお有しない。このことは、おそらく、クロリド基が、生じる金属酸化物半導体における酸素の原子価の飽和、ひいては電子移動度の減少をまねくと見なされることに帰する可能性がある (Jeong et al., J. Phys. Chem. C 2011, 115, 11773-11780)。

30

【0022】

WO 2010/122274 A1によれば、実際に、金属酸化物半導体の安定性は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を添加することによって高めることができるが、しかし、生じる層は、良好な半導体特性をもたない。

40

【0023】

最後に、WO 2011/020781 A1には、意図された、単一の、かつ再現可能な化学量論、高度な均一性およびより良好な電氣的性能を有する酸化インジウム層を生じる、一般式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$ のインジウムオキソアルコキシドを含有する組成物を使用する、酸化インジウム層を製造するための液相法が記載されている。しかし、前記酸化インジウム含有層も、環境への影響（殊に、環境内に含まれる酸素および/または水に対して）および電氣的ストレス（殊に、負のバイアスストレスにおけるなお不十分な安定性）に関連して、なお、十分に良好な電氣的性質、とりわけ、十分な安定性を生じないことは、欠点である。

【0024】

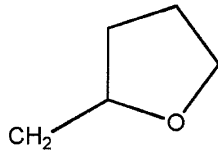
50

したがって、本発明の課題は、技術水準の欠点を回避する、酸化インジウム含有層の製造法を提供することである。その際に、殊に、環境への影響および電気的ストレスに関連して、意図された、単一の、かつ再現可能な化学量論、高い均一性、良好な電気的性能および良好な安定性を有する酸化インジウム層を生じる方法が提供されるべきである。

【0025】

この課題は、i) 一般式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 、ここで、 $M = In$ 、 $x = 3 \sim 25$ 、 $y = 1 \sim 10$ 、 $z = 3 \sim 50$ 、 $a = 0 \sim 25$ 、 $b = 0 \sim 20$ 、 $c = 1 \sim 20$ 、 $d = 0 \sim 25$ 、 $e = 0, 1$ 、 $R, R', R'' =$ 有機基、 $X = F, Cl, Br, I$ 、および $Y = -NO_3, -NO_2$ であり、但し、 $b + c = 1 \sim 20$ であるものとし、の少なくとも1つのインジウムオキソアルコキシド、およびii) 少なくとも1つの溶剤を含有する組成物を基体上に施与し、任意に乾燥させ、および酸化インジウム含有層に変換する、酸化インジウム含有層を製造する液相法によって解決される。好ましい基 R, R', R'' は、 $C1 \sim C15$ アルキル基、 $C1 \sim C15$ アルコキシアルキル基、 $C1 \sim C15$ アリール基または $C1 \sim C15$ オキシアリールアルキル基であり（その際に、接頭辞の $C1 \sim C15$ は、それぞれ、 $1 \sim 15$ 個の炭素原子を有する基を表わす）、特に好ましい基 R, R', R'' は、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ および

【化1】



である。

【0026】

酸化インジウム含有層を溶液から製造する、本発明による液相法は、被覆すべき基体を、少なくとも1つの金属酸化物前駆体を含有する溶液で被覆し、かつ任意に、次に乾燥させる、少なくとも1つの方法工程を含む方法である。殊に、この方法は、スパッタ法またはCVD法ではない。本発明による液相法は、非水性組成物を用いて実施されうるか、または水性組成物を用いるゾルゲル法として実施されうる。好ましくは、本発明による方法は、無水法である。その際に、金属酸化物前駆体とは、酸素または別の酸化物質の存在下または不在下で金属酸化物含有層を形成しうる、熱分解可能かまたは電磁線を用いて分解可能な化合物であると解釈すべきである。本発明の範囲内の液状組成物とは、SATP条件（“Standard Ambient Temperature and Pressure”； $T = 25$ および $p = 1013 \text{ hPa}$ ）で、および被覆すべき基体上への施与の際に、液状で存在する当該液状組成物であると解釈すべきである。その際に、ここで、非水性溶液または無水組成物とは、以下、 H_2O を200 ppm以下有する溶液または配合物であると解釈すべきである。相応して、水性組成物は、それを上回る含水量を有する。

【0027】

その際に、本発明による方法の方法生成物、酸化インジウム含有層、とは、本質的に酸化物で存在するインジウム原子またはインジウムイオンを有する金属含有層または半金属含有層であると解釈すべきである。任意に、酸化インジウム含有層は、不完全な変換または不完全な除去から生じる副生成物のカルベン割合、ハロゲン割合またはアルコキシド割合をなおも有しうる。その際に、酸化インジウム含有層は、純粋な酸化インジウム層であることができ、すなわち、任意のカルベン割合、アルコキシド割合またはハロゲン割合を考慮しない場合には、本質的に酸化物で存在するインジウム原子またはインジウムイオンからなるか、またはなお、元素の形または酸化物の形であっても存在しうる、さらなる金属を部分的に有する。純粋な酸化インジウム層を製造するために、本発明による方法の場

合には、インジウム含有前駆体だけ、有利にインジウムオキソアルコキシド化合物だけ、および任意にインジウムアルコキシド、が使用されるべきであった。これとは異なり、別の金属も有する層の製造のために、インジウム含有前駆体の他に、酸化数 0 における金属の前駆体（中性形のさらなる金属を含む層の製造のために）または金属酸化物前駆体（例えば、別の金属アルコキシドまたは金属オキソアルコキシド）も使用することができる。

【0028】

本発明による、これまで刊行物中に記載されていない、一般式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ の前駆体は、例えば、 $AgNO_3$ 、またはそのカチオンが反応媒体中で難溶性クロリド化合物を形成する、傾向的にイオン性の化合物を、技術水準において既に公知の化合物 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)_cH]_aX_b[R''OH]_d$ 、ここで、 $x = 3 \sim 25$ 、 $y = 1 \sim 10$ 、 $z = 3 \sim 50$ 、 $a = 0 \sim 25$ 、 $b = 0 \sim 20$ 、 $c = 0, 1$ 、 $d = 0 \sim 25$ 、 $M = In$ 、 $R, R', R'' =$ 有機基、および $X = F, Cl, Br, I$ であるものとし、と反応させることによって製造されうる。 $In_6O_2X_6(OR)_6(R'CH(O)COOR'')_2(HOR)_x(HNR''')_y$ (WO 2012/010427 A1 参照) または $In_7O_2(OH)(OR)_{12}X_4(ROH)_x$ (WO 2012/010464 A1) を類似の試薬と反応させることも適している。一般式 $InX(OR)_2$ の WO 2011/072887 A1 により製造可能なハロゲン含有インジウムハロゲンジアルコキシドからの合成も適している。

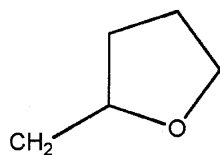
【0029】

特に安定した層は、本質的にハロゲン基をもはや有しないインジウムオキソアルコキシド、すなわち、一般式 $M_xO_y(OR)_z[O(R'O)eH]_aX_bY_c[R''OH]_d$ 、ここで、 $b = 0$ であるものとし、の当該化合物を用いて達成されうる。

【0030】

好ましくは、前記インジウムオキソアルコキシドは、一般式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 、ここで、 $x = 3 \sim 20$ 、 $y = 1 \sim 8$ 、 $z = 3 \sim 25$ 、 $c = 1 \sim 20$ 、 $OR = C_1 \sim C_{15}$ -アルコキシ基、-オキシアシルアルコキシ基、-アリーールオキシ基または-オキシアリーールアルコキシ基、 $Y = -NO_3$ であるものとし、の当該インジウムオキソアルコキシドであり、特に好ましくは、一般式 $M_xO_y(OR)_zY_c$ 、ここで、 $x = 3 \sim 15$ 、 $y = 1 \sim 5$ 、 $z = 10 \sim 20$ 、 $c = 4 \sim 10$ 、 $R = -CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ および/または

【化 2】



および $Y = -NO_3$ であるものとし、の当該インジウムオキソアルコキシドである。前記インジウムオキソアルコキシドは、環境への影響および電氣的ストレスに関連して、特に良好な安定性を有する層の製造に適しているという利点をもつ。

【0031】

使用されるインジウムオキソアルコキシドが一般式 $In(OR)_2Cl$ の反応体から製造可能である方法は、殊に好ましい。

【0032】

インジウムオキソアルコキシドを唯一の金属酸化物前駆体として使用する場合には、当該の本発明による方法は、酸化インジウム層を製造するのに特に良好に適している。唯一の金属酸化物前駆体が一般式 $In_6O(OR)_{10}(NO_3)_6$ を有する場合には、殊に良好な層が生じる。

【0033】

少なくとも 1 つのインジウムオキソアルコキシドは、前記組成物の全質量に対して、有

利に 0.1 ~ 1.5 質量%、特に有利に 1 ~ 10 質量%、殊に有利に 2 ~ 5 質量%の割合で存在する。

【0034】

さらに、前記組成物は、少なくとも1つの溶剤を含有し、すなわち、前記組成物は、1つの溶剤を含有していてもよいし、さまざまな溶剤の混合物を含有していてもよい。とりわけ、非プロトン性溶剤および弱プロトン性溶剤、すなわち、非プロトン性の非極性溶剤、すなわち、アルカン、置換アルカン、アルケン、アルキン、脂肪族置換基もしくは芳香族置換基を有しないかまたは有する芳香族化合物、ハロゲン化炭化水素、テトラメチルシランの群、非プロトン性の極性溶剤、すなわち、エーテル、芳香族エーテル、置換エーテル、エステルまたは酸無水物、ケトン、第三級アミン、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）またはプロピレンカーボネートの群および弱プロトン性溶剤、すなわち、アルコール、第一級アミンおよび第二級アミンおよびホルムアミドから選択された当該溶剤は、本発明による方法のために、前記配合物において、使用可能である。特に有利に使用可能な溶剤は、アルコールならびにトルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トリス-（3,6-ジオキサヘプチル）-アミン（TDA）、2-アミノメチルテトラヒドロフラン、フェネトール、4-メチルアニソール、3-メチルアニソール、メチルベンゾエート、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、テトラリン、エチルベンゾエートおよびジエチルエーテルである。殊に好ましい溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、t-ブタノールおよびトルエンならびにこれらの混合物である。

【0035】

好ましくは、特に良好な印刷可能性または被覆可能性を達成するために、本発明による方法で使用される組成物は、DIN 53019 分冊 1 ~ 2 に従って規定しかつ 20 で測定した、1 mPa·s ~ 10 Pa·s、殊に 1 mPa·s ~ 100 mPa·s の粘度を有する。相応する粘度は、ポリマー、セルロース誘導体、または例えば商品名 Aerosil で入手可能な SiO₂ を添加することによって、殊に PMMA、ポリビニルアルコール、ウレタン増粘剤またはポリアクリレート増粘剤によって調節されうる。

【0036】

本発明による方法で使用される基体は、有利に、ガラス、シリコン、二酸化ケイ素、金属酸化物もしくは遷移金属酸化物、金属またはポリマー材料、殊に PI または PET からなる基体である。

【0037】

本発明による方法は、特に有利に、印刷法（殊に、フレキソ/グラビア印刷法、インキジェット印刷法、オフセット印刷法、デジタル式オフセット印刷法およびスクリーン印刷法）、噴霧法、回転被覆法（「Spin-coating：スピンコーティング法」）、浸漬法（「Dip-coating：ディップコーティング法」）およびメニスカスコーティング法、スリットコーティング法、スロットダイコーティング法およびカーテンコーティング法から選択された方法から選択された被覆法である。殊に有利に、本発明による被覆法は、印刷法である。

【0038】

前記被覆後および前記変換前に、被覆された基体は、さらに乾燥されうる。このために相応する手段および条件は、当業者に公知である。

【0039】

酸化インジウム含有層への変換は、熱的方法で行なうことができ、および/または電磁線、殊に化学線での照射によって行なうことができる。好ましくは、前記変換は、150 を上回る温度による熱的方法で行なわれる。しかし、特に良好な結果は、変換のために、250 ~ 360 の温度が使用される場合に達成されうる。

【0040】

その際に、典型的には、数秒間ないし数時間までの変換時間が使用される。

【 0 0 4 1 】

さらに、熱的変換は、熱処理前、熱処理中または熱処理後に、UV線、IR線またはVIS線が照射されるかまたは被覆された基体が空気または酸素で処理されることによって、促進されうる。

【 0 0 4 2 】

さらに、本発明による方法により製造された層の品質の良さは、変換処理に引き続く、組み合わされた温度 - ガス処理 (H_2 または O_2 を用いる)、プラズマ処理 (Arプラズマ、 N_2 プラズマ、 O_2 プラズマまたは H_2 プラズマ)、レーザー処理 (UV範囲内、VIS範囲内またはIR範囲内の波長を用いる) またはオゾン処理によって、さらに改善されうる。

10

【 0 0 4 3 】

さらに、本発明の対象は、これまで刊行物中に記載されていない、一般式 $M_xO_y(O(R'O)_eH)_aX_bY_c[R''OH]_d$ 、ここで、 $M = In$ 、 $x = 3 \sim 25$ 、 $y = 1 \sim 10$ 、 $z = 3 \sim 50$ 、 $a = 0 \sim 25$ 、 $b = 0 \sim 20$ 、 $c = 1 \sim 20$ 、 $d = 0 \sim 25$ 、 $e = 0, 1$ 、 $R, R', R'' =$ 有機基、 $X = F, Cl, Br, I$ 、および $Y = -NO_3, -NO_2$ であり、但し、 $b + c = 1 \sim 20$ であるものとし、のインジウムオキソアルコキシド、および既に前記された、同様に刊行物から公知ではない、好ましい型ならびに少なくとも1つの本発明によるインジウムオキソアルコキシドおよび少なくとも1つの溶剤を有する被覆組成物である。

【 0 0 4 4 】

20

その際に、前記組成物は、1つの溶剤ならびにさまざまな溶剤の混合物を含有することができる。とりわけ、非プロトン性溶剤および弱プロトン性溶剤、すなわち、非プロトン性の非極性溶剤、すなわち、アルカン、置換アルカン、アルケン、アルキン、脂肪族置換基もしくは芳香族置換基を有しないかまたは有する芳香族化合物、ハロゲン化炭化水素、テトラメチルシランの群、非プロトン性の極性溶剤、すなわち、エーテル、芳香族エーテル、置換エーテル、エステルまたは酸無水物、ケトン、第三級アミン、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) またはプロピレンカーボネートの群および弱プロトン性溶剤、すなわち、アルコール、第一級アミンおよび第二級アミンおよびホルムアミドから選択された当該溶剤は、本発明による方法のために、前記配合物において、使用可能である。特に有利に使用可能な溶剤は、アルコールならびにトルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、トリス - (3, 6 - ジオキサヘプチル) - アミン (TDA)、2 - アミノメチルテトラヒドロフラン、フェネトール、4 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、メチルベンゾエート、 N -メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、テトラリン、エチルベンゾエートおよびジエチルエーテルである。殊に好ましい溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、 t -ブタノールおよびトルエンならびにこれらの混合物である。

30

【 0 0 4 5 】

さらに、本発明の対象は、本発明による方法により製造可能な酸化インジウム含有層である。その際に、純粋な酸化インジウム層である、本発明による方法により製造可能な酸化インジウム含有層は、特に良好な性質をもつ。

40

【 0 0 4 6 】

本発明による方法により製造可能な酸化インジウム含有層は、有利に、電子構造部品の製造、殊にトランジスタ (殊に、薄膜トランジスタ)、ダイオード、センサーまたは太陽電池の製造に適している。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 7 】

【図 1】 $V_{ds} = 10V$; TFT (チャンネル幅 $2000\mu m$ およびチャンネル長さ $20\mu m$) でのそのつどの増幅特性曲線を示すグラフ。

【図 2】 $V_{ds} = 10V$; TFT (チャンネル幅 $2000\mu m$ およびチャンネル長さ 20

50

μm)でのそのつどの増幅特性曲線を示すグラフ。

【0048】

次の実施例につき、本発明の対象を詳説する。

【実施例】

【0049】

例：

例1

合成

a)メタノール中での本発明による物質の合成

この合成を空気酸素の遮断下を実施する。インジウムクロロジメトキシド2.5g(1.0質量%)を無水メタノール3ml中に溶解する。引き続き、硝酸銀17.62gを添加し、かつ光の遮断下に12時間攪拌する。生じる固体(副生成物)をろ別し、澄明な溶液を40℃で真空下に蒸発濃縮する。残留する固体(生成物)を1ミリパールで12時間乾燥させ、かつ捕集する。

10

【0050】

b)2-メトキシエタノール中での本発明による物質の合成

この合成を空気酸素の遮断下を実施する。インジウムクロロジメトキシド2.5g(4.9質量%)を無水2-メトキシエタノール50ml中に溶解する。引き続き、硝酸銀17.6gを添加し、かつ光の遮断下に12時間攪拌する。生じる固体(副生成物)をろ別し、澄明な溶液を40℃で真空下に蒸発濃縮する。残留する固体(生成物)を1ミリパールで12時間乾燥させ、かつ捕集する。

20

【0051】

c)テトラヒドロフルフリルアルコール中での本発明による物質の合成

この合成を空気酸素の遮断下を実施する。インジウムクロロジメトキシド2.5g(4.5質量%)を無水テトラヒドロフルフリルアルコール50ml中に溶解する。引き続き、硝酸銀17.6gを添加し、かつ光の遮断下に12時間を上回って攪拌する。生じる固体(副生成物)をろ別し、澄明な溶液を40℃で真空下に蒸発濃縮する。残留する固体(生成物)を1ミリパールで12時間乾燥させ、かつ捕集する。

【0052】

例2

TFTの処理およびストレス試験

a)本発明による例

約15mmの一辺の長さを有しかつ約200nmの厚さの酸化ケイ素被覆およびITO/金からなるフィンガー構造を有する、ドーブされたシリコン基体を、2-メトキシエタノール中の例1b)により形成された生成物を含有する、5質量%の溶液100μlで回転塗布(2000rpm 30秒)により被覆した。被覆工程後、被覆された基体を空气中で350℃の温度で1時間温度調節した。半導体層をポリジメチルシロキサン(PDMSi)からなる層で不動態化した。BuOHからなるPDMSiの溶液を回転塗布法を用いて塗布し、試験体を引き続き350℃で1時間温度調節した。

30

【0053】

a)比較例

約15mmの一辺の長さを有しかつ約200nmの厚さの酸化ケイ素被覆およびITO/金からなるフィンガー構造を有する、ドーブされたシリコン基体を、2-メトキシエタノール中のインジウムクロロジメトキシドを含有する、5質量%の溶液100μlで回転塗布(2000rpm 30秒)により被覆した。被覆工程後、被覆された基体を空气中で350℃の温度で1時間温度調節した。半導体層をポリジメチルシロキサン(PDMSi)からなる層で不動態化した。BuOHからなるPDMSiの溶液を回転塗布法を用いて塗布し、試験体を引き続き350℃で1時間温度調節した。

40

【0054】

本発明による被覆は、比較層(図2)よりも負のバイアスストレス($V_{gs} = -20V$

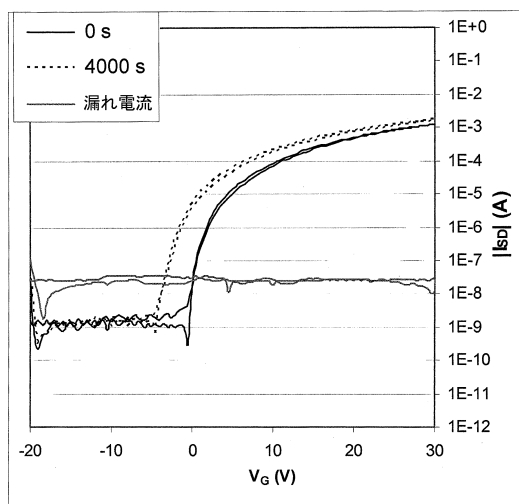
50

、 $V_{ds} = 5\text{ V}$ 、 $t = 4000\text{ s}$ ）におけるより良好な電氣的安定性を示す（図 1 参照）。オンセット電圧のシフトは、 -3.5 V および -7.5 V である。さらに、本発明による被覆は、殊に環境への影響に対する、より良好な安定性を示す。

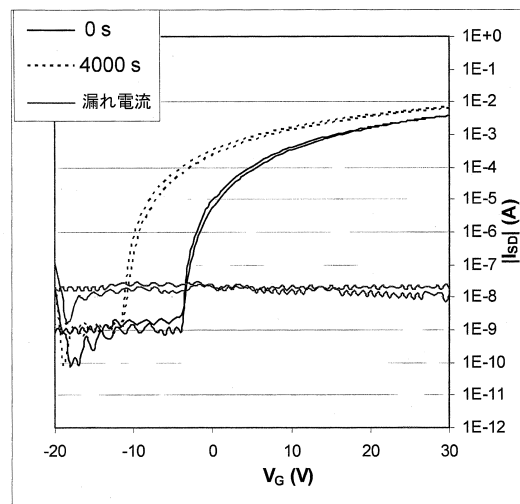
【0055】

2つの図は、 $V_{ds} = 10\text{ V}$ ；TFT（チャンネル幅 $2000\text{ }\mu\text{m}$ およびチャンネル長さ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）でのそのつどの増幅特性曲線を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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 デニス フリュERING
ドイツ連邦共和国 マール レンバウムシュトラッセ 5
- (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 シュトラッセ 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 シュトラッセ 35

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 国際公開第2011/020781(WO, A1)
特開2001-319530(JP, A)
特開2007-245684(JP, A)
国際公開第2012/010427(WO, A1)
国際公開第2011/073005(WO, A2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C01G | 15/00 |
| H01L | 21/336 |
| H01L | 29/786 |