

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-509403

(P2012-509403A)

(43) 公表日 平成24年4月19日(2012.4.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/12 (2006.01)		C 2 3 C	18/12	4 G O 4 7
C O 1 G 9/02 (2006.01)		C O 1 G	9/02	A 4 K O 2 2
H O 1 L 21/368 (2006.01)		H O 1 L	21/368	Z 5 F O 5 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-536814 (P2011-536814)	(71) 出願人	501073862
(86) (22) 出願日	平成21年11月4日 (2009.11.4)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月20日 (2011.6.20)		Evonik Degussa GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/064584		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウ
(87) 国際公開番号	W02010/057770		ゼー ユーザー シュトラッセ 1-11
(87) 国際公開日	平成22年5月27日 (2010.5.27)		Rellinghauser Stras
(31) 優先権主張番号	102008058040.6		se 1-11, D-45128 Es
(32) 優先日	平成20年11月18日 (2008.11.18)		sen, Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

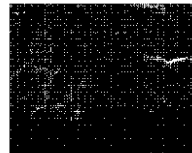
(54) 【発明の名称】 ZnOクバン混合物を含む調製物、及び前記調製物を用いる ZnO半導体層製造方法

(57) 【要約】

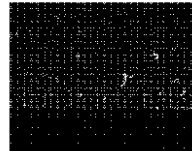
本発明は、a) SATP条件で固体の少なくとも1つのZnOクバン、及びSATP条件で液体の少なくとも1つのZnOクバンという、少なくとも2つの異なるZnOクバンと、b) 少なくとも1つの溶剤とを含む調製物、この調製物からZnO半導体層を製造する方法、並びに電子部材自体に関する。

AA Abbildung 1: mikroskopische Aufnahmen von bei 400 °C erzeugten ZnO-Schichten

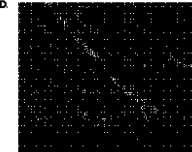
BB a) ZnO-Schicht aus Gemisch:



CC b) ZnO-Schicht aus flüssigem ZnO-Cubane:



DD c) keine homogene Schicht aus festem ZnO-Cubane:



AA... Fig 1 Microscopic recordings of ZnO layers generated at 400 °C
 BB... a) ZnO layer from mixture
 CC... b) ZnO layer from liquid ZnO- cubane
 DD... c) no homogeneous layer from solid ZnO-cubane

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 以下の少なくとも 2 つの異なる ZnO クバン
 - i) S A T P 条件で固体の少なくとも 1 つの ZnO クバン、及び
 - i i) S A T P 条件で液体の少なくとも 1 つの ZnO クバン、並びに、
- b) 少なくとも 1 つの溶剤

を含む調製物。

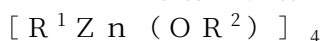
【請求項 2】

S A T P 条件で固体の前記 ZnO クバンが、 10^5 Pa で $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の分解点を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の調製物。

10

【請求項 3】

S A T P 条件で固体の前記 ZnO クバンが、一般式



〔式中、 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 又は Et であり、 $\text{R}^2 = \text{t-Bu}$ 又は i-Pr である〕

の ZnO クバンであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の調製物。

【請求項 4】

S A T P 条件で固体の前記 ZnO クバンが、 $[\text{MeZn}(\text{O-t-Bu})]_4$ 、又は $[\text{MeZn}(\text{O-i-Pr})]_4$ であることを特徴とする、請求項 3 に記載の調製物。

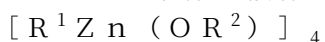
【請求項 5】

S A T P 条件で液体の前記 ZnO クバンが、常圧で $25 \sim -100^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の融点を有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 項に記載の調製物。

20

【請求項 6】

S A T P 条件で液体の前記 ZnO クバンが、一般式



〔式中、 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 又は Et であり、 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2OCH_3 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 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 項に記載の調製物。

【請求項 7】

S A T P 条件で液体の前記 ZnO クバンが、 $[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$ であることを特徴とする、請求項 6 に記載の調製物。

30

【請求項 8】

常圧で固体の少なくとも 1 つの ZnO クバンが、固体及び液体の ZnO クバンの全質量に対して $10 \sim 90$ 質量%、好ましくは $30 \sim 70$ 質量%、極めて特に好ましくは $40 \sim 60$ 質量% の割合で存在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 項に記載の調製物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの溶剤が、非プロトン性溶剤の群、特に好ましくはトルエン、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、及びジエチルエーテルから成る群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の調製物。

40

【請求項 10】

ZnO クバンの濃度が、調製物に対して $5 \sim 60$ 質量%、特に好ましくは $10 \sim 50$ 質量%、極めて特に好ましくは $20 \sim 40$ 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の調製物。

【請求項 11】

前記調製物がさらに少なくとも 1 つの添加剤を、調製物中に存在する ZnO クバンに対

50

して0.1～20質量%含むことを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の調製物。

【請求項12】

請求項1から11までのいずれか1項に記載の調製物を基板に施与し、引き続き熱変換することを特徴とするZnO半導体層の製造方法。

【請求項13】

前記基板が、Siウェハ若しくはSi/SiO₂ウェハ、ガラス基板、又はポリマー基板であり、前記ポリマー基板が好ましくはPET、PE、PEN、PEI、PEEK、PI、PC、PEA、PA、又はPPをベースとすることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

10

【請求項14】

基板への調製物の施与を、スピコート、スプレー、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、シルクスクリーン、タンポン印刷、又はオフセット印刷で行うことを特徴とする、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

熱変換を120～450℃の温度で行うことを特徴とする、請求項12から14までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

ZnO半導体層を、還元性若しくは酸化性雰囲気による後処理、湿分による処理、プラズマ処理、レーザー処理、及びUV照射から選択される少なくとも1つの方法工程で後処理することを特徴とする、請求項12から15までのいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項17】

電子部材、とりわけトランジスタ、光学電子部材、及びセンサーを製造するための、請求項1から11までのいずれか1項に記載の調製物の使用。

【請求項18】

請求項12から16までのいずれか1項に記載の方法で製造されたZnO半導体層を少なくとも1つ含む電子部材。

【請求項19】

トランジスタであることを特徴とする、請求項18に記載の電子部材。

【請求項20】

光学電子部材であることを特徴とする、請求項18に記載の電子部材。

30

【請求項21】

センサーであることを特徴とする、請求項18に記載の電子部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ZnOクバンの混合物を含む調製物、この調製物を用いるZnO半導体層の製造方法、この方法により得られるZnO半導体層、電子部材製造のための前記調製物の使用、並びに前記方法により製造されるZnO層を有する電子部材に関する。

【0002】

低い製造コストと容易なスケーリング (Skalierbarkeit) のため、プリント電子工学 (gedruckte Elektronik) は、多くの活発な研究及び発展プロジェクトの焦点であり、半導体技術の分野では特にそうである。ここで電子回路は、電界効果トランジスタ (FET) 無しでは考えられず、これはプリント電子工学の場合、薄層電界効果トランジスタ (TFT; thin-film field effect transistor) として分類できる。

40

【0003】

あらゆるトランジスタで重要な要素は、回路パラメータ、例えば電圧に影響を与える半導体材料である。半導体材料にとって重要なパラメータは、あらゆる電界効果移動度、加工性、及び製造の際の加工温度である。

【0004】

50

窒化ガリウムの特性に似たその特性、及びその容易かつ安価な製造のため、酸化亜鉛がトランジスタ製造のための魅力的な無機酸化物材料に該当する。さらに酸化亜鉛は、その興味深い圧電特性及び電気機械特性のため、しばしば半導体技術でも一般的であり (Mater. Sci. Eng. B- SoNd State Mater. Adv. Technol. 2001, 80, 383; IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 1969, MT17, 957)、電子工学及び光電子工学で使用される。常温で 3.37 eV というそのバンドギャップ (Klingshirn, Phys. Status Solidi B, 1975, 71, 547)、及び 60 meV というその高い励起子束縛エネルギー (Landolt-Boernstein New Series, Group III Vol. 41 B) のため、酸化亜鉛はまた、他の非常に幅広い適用、例えば室温におけるレーザー技術で利用できる。

【0005】

10

ZnO単結晶中の電子のハル移動度 (Hall-Beweglichkeit) μ_H は、 $400\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であるが、この値は実際の試験で製造された層ではこれまで達成されていない。エピタキシャル、すなわち例えば化学蒸着 (Chemical Vapour Deposition、CVD) で堆積された、又はスパッタされた ZnO 層は、FE T 移動度が $50 \sim 155\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ である。既に言及した圧力プロセスという利点が原因で、回路での使用に適した、可能な限り高い電荷担体移動度を有する ZnO 層が印刷法によって製造できることが望ましいだろう。

【0006】

現在公知の ZnO 製造技術がほぼ失敗している、プリント電子工学のためのシステムへの要求は、所望の低い工程温度である。この温度は、ポリマーベースの可撓性基板に適しているようにするため、 300°C 未満であるのが望ましかった。

20

【0007】

原則的には、プリント電子工学を実現するために2つの可能性がある：粒子コンセプトと、前駆体コンセプトである。

【0008】

ここで粒子に基づくコンセプトは、とりわけナノ粒子システム、例えば ZnO のナノパイプを使用する (Nano Letters, 2005, 5, 12, 2408-2413)。粒子コンセプトの欠点はまず、使用する粒子分散液のコロイド不安定性であり、このため分散添加剤の使用が必要になるのだが、これは他方で、生成する電荷担体移動度に否定的に作用し得る。また、粒子一粒子の抵抗が問題となる。と言うのも、この抵抗は電荷担体の移動度を減少させ、一般的に層の抵抗を向上させるからである。

30

【0009】

前駆体バッチについては原則的に、様々な Zn^{2+} 塩を ZnO 合成のために使用することができ、例えば ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 Zn(OAc)_2 、他のカルボン酸の Zn 塩、 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 、及び $\text{Zn(SO}_4)_2$ である。生成する良好な運動度の値にも拘わらず、このような前駆体はプリント可能な電子工学には適していない。と言うのも、工程温度は常に 350°C をかなり上回っているからである (例えば ZnO(OAc)_2 の分解については J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2750-2751 を、若しくは ZnCl_2 の分解については IEE E Trans., 54, 6, 2007, 1301-1307 を参照)。例えばキレート配位子の使用によって、工程温度は確かに減少できるが、その使用は生成する層にとって不利であることが実証されている (DE 20 2005 010 697 U1)。説明されている亜鉛塩とは異なり、容易に工業的に利用可能なジアルキル亜鉛化合物、例えば Me_2Zn と Et_2Zn は、非常に反応性である。まさにこの理由から、これらを用いた工程化は非常に高コストであり、プリント可能な電子工学に良好に適した他の ZnO 前駆体に対する需要がある。

40

【0010】

ジアルキル亜鉛化合物とアルコールとの反応は100年以上前から知られているにも拘わらず、生成物の構造の説明は、前世紀の60年代になってようやくなされた。ジアルキル亜鉛とアルコールとの反応により、アルコキシ亜鉛化合物が得られ、これはたいてい四量体若しくはクバン形態 $[\text{RZn(OR')}]_4$ で存在する。置換基に依存して、他のオリゴマー形態、とりわけ $[\text{RZn(OR')}]_n$ (ただし $n = 2 \sim 6$) が考えられるにも

50

拘わらず、である (J. Chem. Soc. 1965, 1870 1877; J. Chem. Soc. (B) 1966, 1020 10 24; Chem. Comm. 1966, 194a)。クバンはまた、ジアルキル亜鉛化合物から、酸素及び場合により水との反応によって合成することができ、ここでモノクバンの他にまた、ジクバンも生成し得る (Inorg. Chem. 2007, 46, 4293 4297)。

【0011】

ZnOクバンは、有機合成、例えばアルコール脱水素でβ-プロピオラク톤の重合開始剤として (J. Org. Chem. 1979, 44(8), 1221-1232)、及びメタノール合成でZnOのための前駆体として (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12028-12034)、化学蒸着合成によるZnO製造の際に (MOCVD; J. Mater. Chem. 1994, 4(8), 1249-1253)、及び溶媒熱分解若しくはCVDによるZnOナノ粒子合成の際に (WO 03/014011 A1 ; SmII 2005, 1 (10 5), 540 552) 使用される。

【0012】

JP 07-182939 Aは、有機溶剤中の $[R^1Zn(OR^2)]_4$ タイプの化合物の溶液から、透明なZnO膜を製造することを記載しており、この膜は基本的に基材上への溶液の施与と熱硬化により製造可能なものである ($R^1=R^2$ =アルキル、アリール、アラルキル)。

【0013】

記載されたZnOクバンからZnOへの変換は、膜形態の変更につながる。しかしながらこれまで、低い加工温度で既に良好な電子移動度を有する均質な膜を生成させることは困難である。

【0014】

そこで本発明の課題は、低い加工温度で均質かつ閉鎖された、高い電子移動度を有するZnO層が得られる、前駆体ベースのシステムからZnOを製造するための既存のバッチを従来技術に比して改善可能なシステムを提供することである。

【0015】

この課題は、

- a) 以下の少なくとも2つの異なるZnOクバン、
 - i) SATP条件で固体の少なくとも1つのZnOクバン (SATP=標準雰囲気温度及び圧力; 25℃及び10⁵Pa)
 - ii) SATP条件で液体の少なくとも1つのZnOクバン、並びに
 - b) 少なくとも1つの溶剤
- を含む調製物によって解決される。

【0016】

先に説明したように、本発明による調製物でZnOクバンはその都度、一般式 $[R^1Zn(OR^2)]_4$ によって記載される。ここで R^1 及び R^2 は相互に独立して、アルキル、アリール、アラルキル、アルキルオキシアルキル、アリールオキシアルキル、又はアラルキルオキシアルキルであり、とりわけ置換又は非置換のC₁~C₁₀アルキル、置換又は非置換のC₆~C₁₄アリール、置換又は非置換のC₆~C₁₄アリール基及び1つ若しくは複数の置換又は非置換のC₁~C₁₀アルキル基を有する置換又は非置換のアラルキル、置換又は非置換のC₁~C₁₀アルキルオキシC₁~C₁₀アルキル、又は置換若しくは非置換のC₆~C₁₄アリールオキシC₁~C₁₀アルキルであってよいが、ただしその都度ZnOクバンが 40、SATP条件で固体若しくは液体で存在することによってさらに区別される。

【0017】

意外なことに、本発明が基礎に置く課題は、単にZnOクバンを含有する調製物によっては実現不可能なことが確認された。そこでSATP条件で液体のZnOクバンのみを含む調製物は、非常に均質な膜をもたらすが、この膜は比較的高い温度で変換せねばならず、生成するZnO層の部材中での性能は、非常に僅かである ($\mu_{FET}=2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。これとは逆に、SATP条件で固体のZnOクバンのみを含む調製物は均質な膜をもたらさず、ひいては機能性部材が得られない。

【0018】

これに対して、SATP条件で液体のZnOクバンと、SATP条件で固体のZnOク

10

20

30

40

50

パンとを含む調製物は、低い温度で加工可能であり、それから良好な電子移動度を有する均質な膜を得ることができるだけでなく、前記調製物を使用して製造された層はさらに、S A T P条件で液体のZ n Oクバンをベースとして製造された層よりも高い電子移動度を有する。

【0019】

S A T P条件で固体のZ n Oクバンは、 10^5 P aの圧力で $> 25^\circ\text{C}$ の分解点若しくは融点を有する。ここでまた、S A T P条件で固体のZ n Oクバンは、溶融工程により液相に移行できないだけでなく、固体状態から直接分解するものが使用可能である。固体で存在する使用可能なZ n Oクバンは好ましくは、先の圧力で分解点が $120 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲、特に好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲である。このようなZ n Oクバンは、S A T P条件で液体のZ n Oクバンとの混合物で、意外なことに特に良好な膜形成につながり、その上低温で加工できる。

【0020】

S A T P条件で固体のZ n Oクバンは、一般式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ で表され、式中、 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 又は Et であり、 $\text{R}^2 = \text{t-Bu}$ 又は i-Pr である。

【0021】

特に好ましくはS A T P条件で固体のZ n Oクバンが、 $[\text{MeZn}(\text{O-t-Bu})]_4$ 又は $[\text{MeZn}(\text{O-i-Pr})]_4$ から選択される化合物である。

【0022】

S A T P条件で液体のZ n Oクバンは、 10^5 P aの圧力で $< 25^\circ\text{C}$ の分解点若しくは融点を有する。前記クバンは特に好ましくは、この圧力で融点が $25 \sim -100^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは融点が $0 \sim -30^\circ\text{C}$ である。意外なことに、より低温で溶融するZ n Oクバンを用いるほど、生成する層の均質性がより良好になることが確認できた。

【0023】

S A T P条件で液体のZ n Oクバンは好ましくは、一般式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ で表され、式中、 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 又は Et であり、 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2OCH_3 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ のものである。特に好ましくは、S A T P条件で液体のZ n Oクバンは、 $[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$ である。

【0024】

少なくとも1つの常圧で固体のZ n Oクバンは、本発明による調製物中に、固体及び液体のZ n Oクバンの全質量に対して好ましくは $10 \sim 90$ 質量%、好ましくは $30 \sim 70$ 質量%、極めて特に好ましくは $40 \sim 60$ 質量%の割合で存在する。相応するZ n O膜は、固体及び液体のZ n Oクバンのその都度の質量パーセント割合が、全質量に対して 50 質量%という値に近づけば近づくほど、より均質であり、部材中でより良好な性能を示す。常圧で固体のZ n Oクバンを 50 質量% (Z n Oクバンの全質量に対して) 含み、常圧で液体のZ n Oクバンを 50 質量% (Z n Oクバンの全質量に対して) 含む調製物に対する結果が、最適である：またさらに特に良好な性能 ($\mu_{\text{FET}} = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が部材中で得られる、特に均質な膜が生じる。

【0025】

調製物はさらに、少なくとも1つの溶剤を含む。ここで調製物は少なくとも1つの溶剤も、また異なる溶剤の混合物も含むことができる。好適には本発明による調製物中で、非プロトン性溶剤、すなわち非プロトン性非極性溶剤の群、すなわちアルカン、置換されたアルカン、アルケン、アルキン、脂肪族若しくは芳香族置換基を有する、又は有さない芳香族化合物、ハロゲン化炭化水素、テトラメチルシランの群から、或いは非プロトン性極性溶剤の群、すなわちエーテル、芳香族エーテル、置換されたエーテル、エステル又は酸無水物、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)、DM SO (ジメチルスルホキシド)、又はプロピレンカーボネートの群から選択されるものが使用可能である。使用可能な溶剤で特に好ましいのは、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) -

10

20

30

40

50

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、及びジエチルエーテルである。

【0026】

調製物中のZnOクバン濃度は好ましくは、調製物に対して5～60質量%、特に好ましくは10～50質量%、極めて特に好ましくは20～40質量%である。

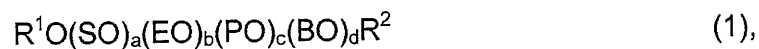
【0027】

本発明による調製物はZnO層の製造に優れて適しており、その製造のためにさらなる添加剤を添加する必要がない。それにもかかわらず、本発明による調製物は、様々な添加剤、例えば自身を再凝集や沈降に対して安定化させる物質と相容性である。これには通常、少なくとも1つの添加剤（タイプ、酸化亜鉛濃度、及び分散液の液相の種類は問わない）が、調製物中にあるZnOクバンに対して0.01～20質量%の割合で存在しうる。通常は、この物質の割合を低くすることが目的とされる。というのも、これにより電子部材の性能に肯定的な影響をもたらすことができるからである。特に適切な添加剤は以下のものである。

【0028】

I) 以下の一般式（1）

【化1】



10

20

[式中、

$R^1 = 8 \sim 13$ 個の炭素原子を有する直鎖状、又は分枝鎖状、又は脂環式の基、

$R^2 =$ 水素、1～8個のC原子をそれぞれ有する、アシル基、アルキル基、又はカルボン酸基、

SO = スチレンオキシド、EO = エチレンオキシド、PO = プロピレンオキシド、

BO = ブチレンオキシド、

$a = 1 \sim 5$ 、

$b = 3 \sim 50$ 、

$c = 0 \sim 3$ 、

$d = 0 \sim 3$ 、ここで $b \geq a + c + d$ である]

30

の、ランダムな分布を有する、又はブロックコポリマーとしてのスチレンオキシドベースのポリアルキレンオキシド。

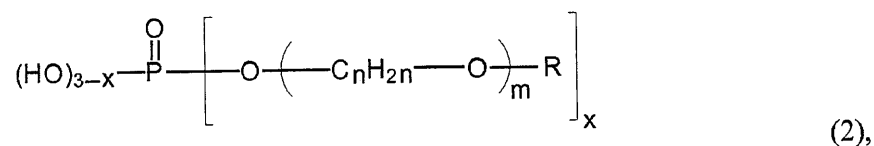
【0029】

aが1～1.9の化合物は、例えばEP-A-1078946に記載されている。

【0030】

II) 一般式（2）

【化2】



40

のリン酸エステル、

ただし $R =$

【化 3】



であり、
前記式中、

$x = 1$ 又は 2 、

$n = 2 \sim 18$

$m, o = 2 \sim 100$ 、

$k = 2 \sim 4$

$\text{R}' = \text{H}$ 、又は線状又は分枝状のアルキル基、このアルキル基は場合により、付加的な官能基で置換されていてよく、

$\text{R}' =$ アルキル基、アルカリール基、アルケニル基、又はスルホプロピル基である。

【0031】

使用される好ましい化合物は、例えば EP-A-940406 に記載されている。

【0032】

III) さらに、一般式 (3)

【化 4】



[式中、

$\text{R}^1 = 1 \sim 22$ 個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、又は脂環式基、

$\text{SO} =$ スチレンオキシド、 $\text{EO} =$ エチレンオキシド、 $\text{BO} =$ ブチレンオキシド、

$a = 1 \sim < 2$ 、

$b = 0 \sim 100$ 、

$c = 0 \sim 10$ 、

$d = 0 \sim 3$ 、ここで $b \geq a + c + d$ である]

のブロックコポリマー及びその塩を使用することができる。

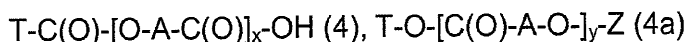
【0033】

IV) さらに、以下の部分的又は完全な反応により得られる化合物が使用可能である：

A) 1つ又は複数のアミノ官能性ポリマーと、

B) 一般式 (4) / (4a)

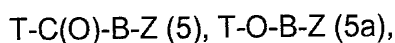
【化 5】



の 1つ又は複数のポリエステル、及び

C) 一般式 (5) / (5a)

【化 6】



の 1つ又は複数のポリエーテルとの反応

前記式中、

T は水素基、及び / 又は場合により置換された、1 ~ 24 個の炭素原子を有する線状、又は分枝状のアリール基、アリールアルキル基、アルキル基、又はアルケニル基であり、

A は、線状、分枝状、環状、及び芳香族の炭化水素基の群から選択される少なくとも 1

10

20

30

40

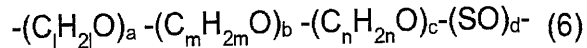
50

つの二価の基であり、

乙は、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、リン酸、カルボン酸、イソシアネート、エポキシドの群から、とりわけリン酸及び（メタ）アクリル酸の群から選択される少なくとも1つの基であり、

Bは一般式（6）

【化7】



の基であり、ここで a、b、c は相互に独立して 0 ～ 100 の値であり、ただし、a + b + c の和は 0 以上、好適には 5 ～ 35、とりわけ 10 ～ 20 であり、ただし、a + b + c + d の和は 0 より大きく、

d は 0 以上、好適には 1 ～ 5 であり、

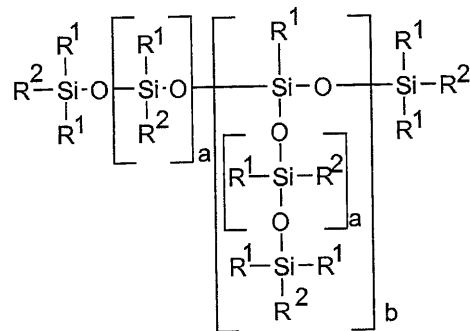
l、m、n は相互に独立して 2 以上、好適には 2 ～ 4 であり、

x、y は相互に独立して 2 以上である。

【0034】

V) さらに、一般式（7）

【化8】



(7)

のオルガノポリシロキサンを使用でき、

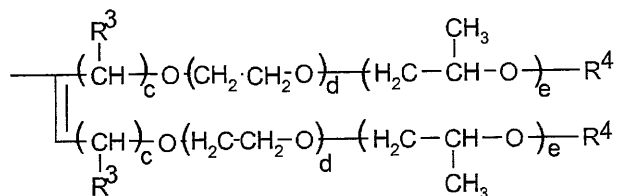
式中、

R¹は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、又はアリール基であるが、基R¹のうち少なくとも80%がメチル基である

R²は分子中で同じでも異なってもよく、以下の意味を有することができる：

a)

【化9】



式中、

R³は水素基、又はアルキル基であり、

R⁴は水素基、アルキル基、又はカルボキシ基であり、

c は 1 ～ 20 の数であり、

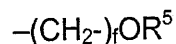
d は 0 ～ 50 の数であり、

e は 0 ～ 50 の数である、

又は

b)

【化 1 0】



式中、

R^5 は、水素基、アルキル基、カルボキシ基、又は場合によりエーテル基含有ジメチロールプロパン基であり、

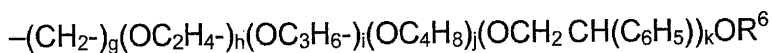
f は、2～20の数である、

又は

c)

【化 1 1】

10



式中、

R^6 は、水素基、アルキル基、又はカルボキシ基であり、

g は、2～6の数であり、

h は、0～20の数であり、

i は、1～50の数であり、

j は、0～10の数であり、

k は、0～10の数である、

又は

20

d) 基 R^1 に相当するもの、但し、平均分子で少なくとも1個の基 R^2 が、(a) の意味を有し、この場合 a は、1～500、好適には1～200、とりわけ1～50の数であり、 b は、0～10の数、特に5未満、とりわけ0である。

【0035】

このような化合物は、例えば EP-A-1382632 に記載されている。

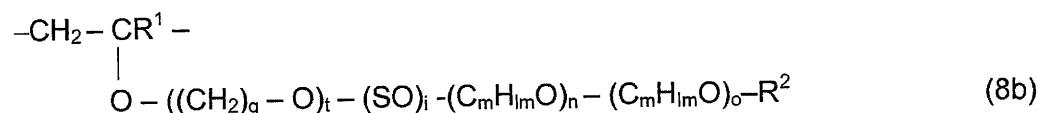
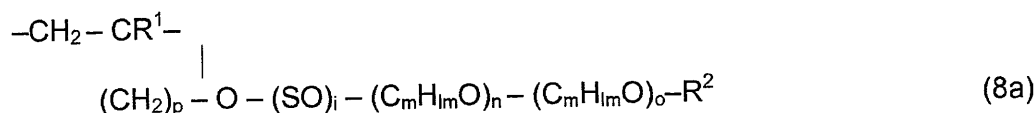
【0036】

VI) スチレンオキシドベースのオキシアルキレングリコール又はポリアルキレンオキシドアルケニルエーテルと、不飽和カルボン酸誘導体、好適にはジカルボン酸誘導体とをベースとするコポリマーをさらに使用することができ、上記誘導体は、

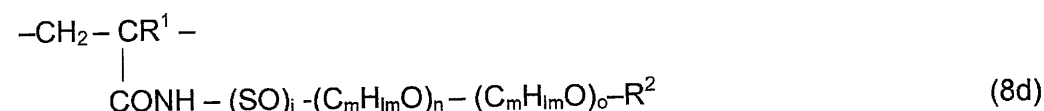
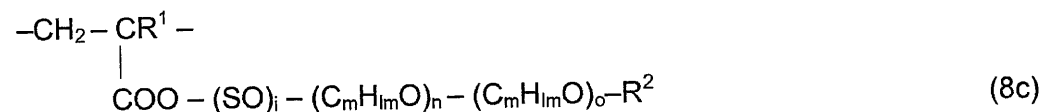
a) 式 (8a)、(8b)、(8c)、及び/又は (8d)

30

【化 1 2】



40



50

の構成要素のうち少なくとも1つを1～80mol%有し、
前記式中、

$R^1 = H$ 、1～5個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、

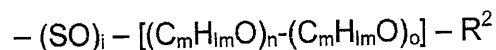
$p = 1 \sim 4$ 、 $q = 0 \sim 6$ 、 $t = 0 \sim 4$ 、 $i = 1 \sim 6$ 、 $l = 1 \sim 2$ 、 $m = 2 \sim 18$ であり、

ここでH原子の添え字は、 $1 \times m$ の積により得られ、 $n = 0 \sim 100$ 、 $o = 0 \sim 100$ 、 SO = スチレンオキシドであり、

ここで $(SO)_i$ 及びアルキレンオキシド誘導体はランダムに又はブロック状にポリエーテル中で分布していてもよいが、これらの基は好適にはブロック状に構成されており、以下の

10

【化13】



連続で存在し、

前記式中、 R^2 は、H、1～20個のC原子を有する脂肪族の、場合により分枝状の炭化水素基、5～8個のC原子を有する脂環式炭化水素基、6～14個のC原子を有するアリール基であり、この基は、場合により置換されているか、又はリン酸エステル誘導体（好適にはモノエステル）、スルフェート誘導体、又はスルホネート誘導体であってよく、

b) 式(9)

【化14】

20



の構成要素1～90mol%、

前記式中、

Sは、 $-H$ 、 $-COOM_a$ 、 $-COOR^3$ を表わし、

Mは、水素、一価又は二価の金属カチオン、アンモニウムイオン、有機アミン基を表わし、

30

aは1、又はMが二価の金属カチオンの場合には1/2であり、

R^3 は、1～20個のC原子を有する脂肪族の、場合により分枝状の炭化水素基、5～8個のC原子を有する脂環式炭化水素基、6～14個のC原子を有するアリール基であり、

Tは、 $-U^1 - R^4$ 、又は $-U^1 - (C_mH_{lm}O)_n - (C_mH_{lm}O)_o - R^2$ であり、

U^1 は、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ であり、

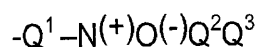
R^4 は、H、 M_a 、 R^3 、又は $-Q^1 - NQ^2Q^3$ であり、

ここで Q^1 は、2～24個の炭素原子を有する二価のアルキレン基であり、

Q^2 及び Q^3 は、1～12個の炭素原子を有する脂肪族及び／又は脂環式アルキル基であり、場合によっては

40

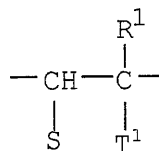
【化15】



に酸化されており、m、n、l、o、 R^1 及び R^2 は、上記の意味を有し、

c) 式(10)

【化 1 6】



(10)

の構成要素を 0 ～ 1 0 m o l %

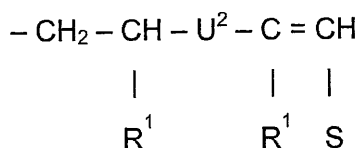
前記式中、

10

T^1 は、 $-\text{U}^1-(\text{C}_m\text{H}_{1m}\text{O})_n-(\text{C}_m\text{H}_{1m}\text{O})_o-\text{R}^5$ であり、

R^5 は R^4 、又は

【化 1 7】



20

であり、

ここで U^2 は $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{NHOC}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2$ であり、

ここで m 、 n 、 l 、 o 、 S 、 R^1 、 R^2 、及び U^1 は上記の意味を有する。

【0037】

このような化合物は、例えば DE-A-10348825 に記載されている。

【0038】

(VII) さらに、質量平均分子量 M_w が好ましくは 200 ～ 2,000,000 g/mol、特に好ましくは M_w が 1,000 ～ 50,000 g/mol のポリアクリル酸、及びその塩が使用できる。

【0039】

30

本発明による調製物はさらに、ZnO 層を製造するための添加物と直接一緒に、又は添加剤無しで使用できるだけでなく、この調製物はまた、ZnO 層製造のためのマトリックス形成剤中、例えば PMMA、ポリスチレン、PP、PE、PC、又は PVC 中に埋め込まれて使用することもできる。

【0040】

本発明の対象はさらに、本発明による調製物を基板上に施与し、そして引き続き熱変換する ZnO 半導体層の製造方法、及び本方法に従って製造可能な ZnO 層である。

【0041】

ここで基材とは、Si ウェハ又は Si/SiO₂ ウェハ、ガラス基板、又はポリマー基板であり、ポリマー基板はとりわけ PET、PE、PEN、PEI、PEEK、PI、PC、PEA、PA 又は PP であり得る。

40

【0042】

基板への本発明による調製物の施与は、スピンコート、スプレー、又は様々な印刷法（フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、シルクスクリーン、タンボン印刷、又はオフセット印刷）によって行うことができる。熱変換は好ましくは、120 ～ 450 °C の温度で、さらに好ましくは 150 ～ 400 °C の温度で行う。ここで熱変換は、加熱板、炉、レーザー、及び UV 光線、及び／又はマイクロ波照射によって行うことができる。

【0043】

熱変換に引き続き、本発明による調製物から製造された ZnO 層を後処理することができる。そこで、製造された ZnO 層の特性は、還元性若しくは酸化性雰囲気による後処理

50

、湿分、プラズマ処理、レーザー処理、UV光線によってさらになお改善することができる。

【0044】

よって本発明によるZnOクバン調製物は、電子部材の製造に使用できる。本発明によるZnOクバン調製物はとりわけ、トランジスタ、光学電子部材、及び圧電センサの製造に適している。

【0045】

よって本発明の対象は同様に、上記方法により製造されたZnO半導体層をそれぞれ少なくとも1つ有する、電子部材、とりわけトランジスタ、光学電子部材、及び圧電センサである。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】400℃で生成したZnO層の顕微鏡写真である。

【図2】300℃で生成したZnO層の顕微鏡写真である。

【図3】200℃で生成したZnO層の顕微鏡写真である。

【0047】

実施例：

実施例1：

トルエン2mL中の、SATP条件で液体のZnOクバン（[MeZn(OCH₂CH₂OCH₃)]₄、400mg）、及びSATP条件で固体のZnOクバン（[MeZn(O-t-Bu)]₄、400mg）の50/50質量%の混合物を、スピncコート（2000rpm、30秒）でSi/SiO₂基板上に施与し、400℃で乾燥炉で加熱した。

【0048】

生成するZnO層はTFTにおいて、同一条件で液体クバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）から製造されたZnO層と比較して、より良好な性能値を示すことが、表1からわかる。図1は、生成する層の顕微鏡写真を示す（撮像条件SEM：Hitachi S-4000顕微鏡、SAMX EDX検知器付き、前処理無し、室温及び大気圧下での顕微鏡試験）。同一条件で加工された、固体のクバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）は、図1cからわかるように、均質な層を形成しない；よってここでは性能値を測定することができない。

【0049】

実施例2：

トルエン2mL中の、SATP条件で液体のZnOクバン（[MeZn(OCH₂CH₂OCH₃)]₄、400mg）、及びSATP条件で固体のZnOクバン（[MeZn(O-t-Bu)]₄、400mg）の50/50質量%の混合物を、スピncコート（2000rpm、30秒）でSi/SiO₂基板上に施与し、300℃で乾燥炉で加熱した。

【0050】

生成するZnO層はTFTにおいて、同一条件で液体クバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）から製造されたZnO層と比較して、より良好な性能値を示すことが、表1からわかる。図2は、生成する層の顕微鏡写真を示す（撮像条件SEM：Hitachi S-4000顕微鏡、SAMX EDX検知器付き、前処理無し、室温及び大気圧下での顕微鏡試験）。同一条件で加工された、固体のクバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）は、図2cからわかるように、均質な層を形成しない；よって性能値を測定することができない。

【0051】

実施例3：

トルエン2mL中の、SATP条件で液体のZnOクバン（[MeZn(OCH₂CH₂OCH₃)]₄、400mg）、及びSATP条件で固体のZnOクバン（[MeZn(O-t-Bu)]₄、400mg）の50/50質量%の混合物を、スピncコート（2000rpm、30秒）でSi/SiO₂基板上に施与し、200℃で乾燥炉で加熱した。

【 0 0 5 2 】

生成する ZnO 層は T F T において、同一条件で液体クバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）から製造された ZnO 層と比較して、より良好な性能値を示すことが、表 1 からわかる。図 3 は、生成する層の顕微鏡写真を示す（撮像条件 S E M : H i t a c h i S - 4000 顕微鏡、SAMX EDX 検知器付き、前処理無し、室温及び大気圧下での顕微鏡試験）。

【 0 0 5 3 】

同一条件で加工された、固体のクバンのみを有する溶液（クバンの量については同濃度）は、図 3 c からわかるように、均質な層を形成しない；よって性能値を測定することができない。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

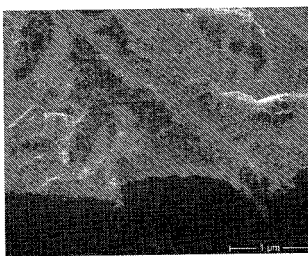
表1

μFET ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)	固体／液体のZnOクバン 混合物	液体のみのZnOクバン	固体のみのZnOクバン
400 °C	10	2	測定不能
300 °C	300	6	測定不能
200 °C	60	3	測定不能

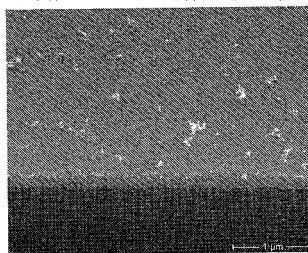
【 図 1 - 1 】

400°Cで生成したZnO層の顕微鏡写真

a) 混合物から得られるZnO層：

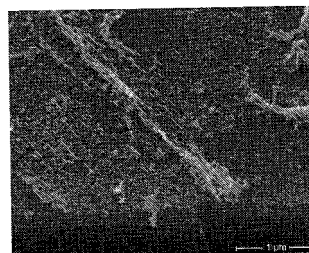


b) 液体のZnOクバンから得られるZnO層：



【 図 1 - 2 】

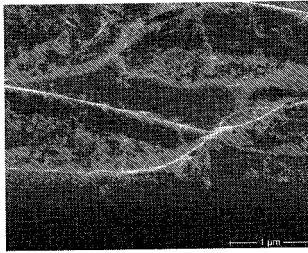
c) 固体のZnOクバンから得られる非均質層：



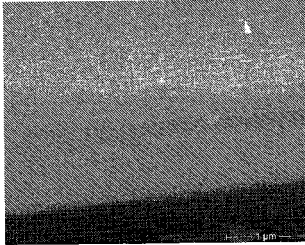
【図 2 - 1】

300 °Cで生成したZnO層の顕微鏡写真

a) 混合物から得られるZnO層 :

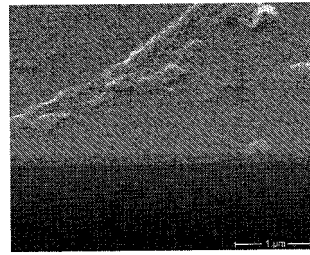


b) 液体のZnOクバンから得られるZnO層 :



【図 2 - 2】

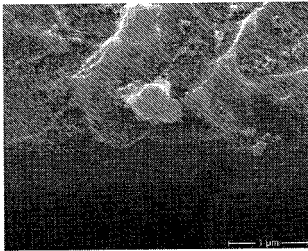
c) 固体のZnOクバンから得られる非均質層 :



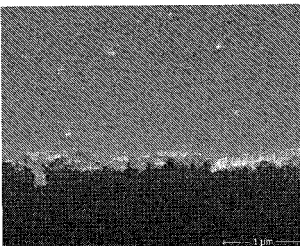
【図 3 - 1】

200 °Cで生成したZnO層の顕微鏡写真

a) 混合物から得られるZnO層 :

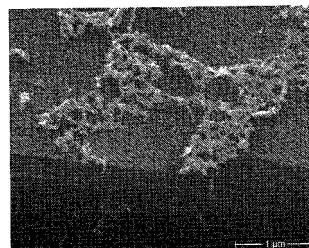


b) 液体のZnOクバンから得られるZnO層 :



【図 3 - 2】

c) 固体のZnOクバンから得られる非均質層 :



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C18/12 C07F3/06 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 C07F		
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.
A	JP 2008 088511 A (ADEKA CORP) 17 April 2008 (2008-04-17) paragraphs [0021] - [0037], [0048]	1-21
A	Sebastian Polarz, Andrey V. Orlov, Ferdi Schüth, An-Hui Lu: "Preparation of High-Surface-Area Zinc Oxide with Ordered Porosity, Different Pore Sizes, and Nanocrystalline Walls" CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL vol. 13, 27 September 2006 (2006-09-27), pages 592-597, XP002588232 [retrieved on 2010-06-22] the whole document	1-21
-/--		
☒ 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 "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 June 2010		12/07/2010
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 Le Hervet, Morgan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Todor Hikov, Andre Rittermeier, Maik-Borris Luedemann, Christian Herrmann, Martin Muhler, Roland A. Fischer: "Preparation of ZnO colloids by pyrolysis of [MeZnO _i Pr] ₄ in the presence of hexadecylamine and probing the surface chemistry of the nanoparticles by CO/CO ₂ adsorption studies followed by FTIR" Journal of Materials Chemistry vol. 18, 4 June 2008 (2008-06-04), pages 3325-3331, XP002588233 [retrieved on 2010-06-22] the whole document	1-21
A	JP 7 182939 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 21 July 1995 (1995-07-21) cited in the application * abstract	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/064584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008088511 A	17-04-2008	WO 2008041444 A1	10-04-2008
JP 7182939 A	21-07-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/064584

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23C18/12 C07F3/06

ADD.

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C C07F

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.
A	JP 2008 088511 A (ADEKA CORP) 17. April 2008 (2008-04-17) Absätze [0021] - [0037], [0048]	1-21
A	Sebastian Polarz, Andrey V. Orlov, Ferdi Schüth, An-Hui Lu: "Preparation of High-Surface-Area Zinc Oxide with Ordered Porosity, Different Pore Sizes, and Nanocrystalline Walls" CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL Bd. 13, 27. September 2006 (2006-09-27), Seiten 592-597, XP002588232 [gefunden am 2010-06-22] das ganze Dokument	1-21

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"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

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2010

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

Le Hervet, Morgan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/064584

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
A	Todor Hikov, Andre Rittermeier, Maik-Borris Luedemann, Christian Herrmann, Martin Muhler, Roland A. Fischer: "Preparation of ZnO colloids by pyrolysis of [MeZnO_iPr]₄ in the presence of hexadecylamine and probing the surface chemistry of the nanoparticles by CO/CO₂ adsorption studies followed by FTIR" Journal of Materials Chemistry Bd. 18, 4. Juni 2008 (2008-06-04), Seiten 3325-3331, XP002588233 [gefunden am 2010-06-22] das ganze Dokument	1-21
A	JP 7 182939 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 21. Juli 1995 (1995-07-21) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/064584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2008088511 A	17-04-2008	WO 2008041444 A1	10-04-2008
JP 7182939 A	21-07-1995	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(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

(72)発明者 ハイコ ティーム

ドイツ連邦共和国 ハルタン アム ゼー アム ガルゲンベルク 6

(72)発明者 ユルゲン シュタイガー

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ウーラントシュトラッセ 4 6

(72)発明者 アレクセイ メルクロフ

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン モルトケシュトラッセ 8

(72)発明者 ドゥイ ヴ ファム

ドイツ連邦共和国 オーバーハウゼン グスタフシュトラッセ 5 2

(72)発明者 イルマズ アクス

ドイツ連邦共和国 ベルリン ケアナーシュトラッセ 2 2

(72)発明者 シュテファン シュッテ

ドイツ連邦共和国 ベルリン ラープシュテッター ヴェーク 5 6

(72)発明者 マティアス ドリース

ドイツ連邦共和国 ベルリン シュペーナーシュトラッセ 2 5 アー

F ターム(参考) 4G047 AA02 AB01 AC03 AD02

4K022 AA03 AA05 AA13 AA16 AA20 AA31 AA41 BA15 BA25 BA33

CA12 DA06 DA09 DB01 EA01

5F053 BB09 DD20 FF01 PP03