



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 3 342 900 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.07.2018 Patentblatt 2018/27

(51) Int Cl.:
C23C 18/12^(2006.01) **B05D 1/00**^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16206963.7**

(22) Anmeldetag: **27.12.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Evonik Degussa GmbH
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder:
• **WEBER, Dennis
64297 Darmstadt (DE)**
• **MERKULOV, Alexey
45772 Marl (DE)**

(54) **ZUSAMMENSETZUNG ZUR REINIGUNG SOWIE VERHINDERUNG VON ABLAGERUNGEN IN
BESCHICHTUNGSDÜSEN FÜR LÖSUNGSPROZESSIERBARE
METALLOXID-PRÄKURSOREN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Düsen-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Metall-Alkoxyden und/oder Metall-Oxo-Alkoxyden, dadurch gekennzeichnet, dass die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton eingetaucht wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25

Gew.-% Acetylaceton zur Prävention von Ablagerungen durch Metall-Alkoxyde und/oder Metall-Oxo-Alkoxyde in Beschichtungsdüsen. Sie betrifft ebenfalls die Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton zur Auflösung von Ablagerungen durch Metall-Alkoxyde und/oder Metall-Oxo-Alkoxyde in Beschichtungsdüsen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Düsen-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Metall-Alkoxiden und/oder Metall-Oxo-Alkoxiden, wobei die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel eingetaucht wird.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Lösungsmittels zur Prävention von Ablagerungen durch Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in Beschichtungsdüsen. Sie betrifft ebenfalls die Verwendung eines Lösungsmittels zur Auflösung von Ablagerungen durch Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in Beschichtungsdüsen.

[0003] Die Schlitzdüsen-Beschichtung (englisch: slot die) ist eine Beschichtungstechnik, um dünne Flüssigkeitsschichten auf bahnförmige Substrate (Papier, Folie, Stoffe etc.) oder Stückgüter (Glas, Metallplatten etc.) aufzutragen. Für einige Substrate in der Beschichtungsindustrie, vor allem für solche mit Funktionsschichten (Fotovoltaik, medizinische Produkte, Wafer, Lithium-Ionen-Batterien, Brennstoffzellen etc.), ist die Genauigkeit der aufzutragenden Schichtdicken von essentieller Bedeutung. Unkontrollierbare Schichtdickenvariationen, bedingt durch Änderungen der Produktionsbedingungen oder durch Änderungen der Fluideigenschaften, sind hierbei für eine Vielzahl von Beschichtungen nicht vertretbar.

[0004] Fehlerfreie Beschichtungen von Substraten erfordern aber nicht nur verlässlich arbeitende und leicht bedienbare Prozesse und Auftragswerkzeuge, wie beispielsweise die Düsen, sondern stellen darüber hinaus auch besondere Anforderungen an die eingesetzten Beschichtungsfluide, z. B. deren Blasenfreiheit. Oftmals sind kontrollierte Rührprozesse erforderlich, um konstante Eigenschaften der angesetzten Beschichtungsfluide für fehlerfreie Schichten auf Substraten sicherzustellen. Hinzu kommt, dass die Fluidzuführung zu den eingesetzten Beschichtungswerkzeugen pulsationsfrei erfolgen muss, um fehlerfreie Filme auf Substraten zu erzeugen. Es ist somit das reproduzierbare, kontrollierte Zusammenwirken aller Produkte und peripheren Prozesse eines Beschichtungsvorgangs, die beherrscht werden müssen, um Filmschichten auf Substraten mit hoher Qualität zu erreichen, wie in Figur 1 dargestellt.

[0005] Beschichtungsfluide sind Lösungen eines oder mehrerer Feststoffe in einem Lösungsmittel. Zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen wird die Düse in eine Wanne mit einem Lösungsmittel eingetaucht, um eine Trocknung des im Beschichtungsfluid enthaltenen Feststoffs zu vermeiden. Dabei entspricht die Zusammensetzung des Lösungsmittels in der Wanne der Zusammensetzung des Lösungsmittels in dem Beschichtungsfluid, oder es wird in der Wanne lediglich die Komponente mit dem höchsten Volumenanteil in dem Lösungsmittel des Beschichtungsfluids vorgelegt. Der Ablauf dieses Prozesses ist schematisch in Figur 2 dargestellt.

Beschichtungsfluide enthaltend Metalloxid-Präkursoren können zur Sol-Gel Reaktion neigen. Dabei kommt es vor allem im Inneren der Düse, welche in der Regel aus Edelstahl gefertigt ist, zu Ablagerungen des Feststoffs an den Düsenlippen. Die Ablagerungen lösen sich im Verlauf des Beschichtungsverfahrens nicht wieder auf und können auch durch Spülen mit dem Lösungsmittel des Beschichtungsfluids nicht entfernt werden. Metalloxid-Präkursoren, welche in Lösung zur Sol-Gel Reaktion neigen, sind metallorganische Verbindungen, wie Metall-Alkoxide und Metall-Oxo-Alkoxide.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Düsen-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Metall-Alkoxiden und/oder Metall-Oxo-Alkoxiden bereitzustellen, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Düsen-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Metall-Alkoxiden und/oder Metall-Oxo-Alkoxiden dadurch gekennzeichnet, dass die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton eingetaucht wird.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich an den Düsenlippen keine Ablagerungen bilden, wenn die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton eingetaucht wird. Dabei kann die Formulierung in der Düse unverändert bleiben. Bereits vorhandene Ablagerungen werden wieder aufgelöst.

[0009] Es wird angenommen, dass Acetylaceton die Sol-Gel Reaktion durch Chelatisierung des metallorganischen Präkursors verhindert, bzw. entstandene Ablagerungen durch Komplexierung wieder löslich macht.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf eine bestimmte Düsenform beschränkt, sondern eignet sich für sämtliche Geometrien und Typen von Schlitzdüsen, wie beispielsweise Breitschlitzdüsen.

[0011] In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Lösungsmittel mindestens 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 oder 95 Gew.-% Acetylaceton. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Lösungsmittel 100 Gew.-% Acetylaceton, d.h. das Lösungsmittel besteht aus Acetylaceton.

[0012] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indium, Zink, Zinn, Gallium, Aluminium, Titan, Hafnium, Yttrium oder Kombinationen hiervon.

[0013] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren z. B. als Metall-Alkoxide Titan(IV)-ethoxid, Aluminium(III)-isopropoxid, Hafnium(IV)-ethoxid, Yttrium(III)-isopropoxid oder Kombinationen hiervon auf.

[0014] Ebenfalls bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren $[\text{In}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_2\text{-OR})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ mit R = C₁₋₁₀-Alkylrest, besonders bevorzugt mit R = C₂₋₄-Alkylrest, auf.

[0015] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das abzuscheidende Metall-Alkoxid und/oder Metall-Oxo-Alkoxid, wie zuvor beschrieben, gelöst ist in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolethern mit einer, wie z. B. 1-Methoxy-2-propanol, oder mehreren Ethergruppen, wie z. B. Triethylenglycolmonomethyläther, Alkoholen, wie z. B. Ethanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Estern, wie z. B. Lactaten oder Acetaten, insbesondere Ethyllactat, Butylacetat, Aromaten, wie z. B. Toluol, oder Kombinationen hiervon.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton zur Prävention von Ablagerungen durch Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in Beschichtungsdüsen. Sie betrifft ebenfalls die Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton zur Auflösung von Ablagerungen durch Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in Beschichtungsdüsen.

[0017] Vorteilhafterweise weisen die Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in den beiden erfindungsgemäßen Verwendungen Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indium, Zink, Zinn, Gallium, Aluminium, Titan, Hafnium, Yttrium oder Kombinationen hiervon, auf. Bevorzugt weisen die beiden erfindungsgemäßen Verwendungen als Metall-Alkoxide Titan(IV)-ethoxid, Aluminium(III)-isopropoxid, Hafnium(IV)-ethoxid, Yttrium(III)-isopropoxid oder Kombinationen hiervon auf.

Ebenfalls bevorzugt weisen die beiden erfindungsgemäßen Verwendungen $[\text{In}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_2\text{-OR})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ mit R = C₁₋₁₀-Alkylrest, besonders bevorzugt mit R = C₂₋₄-Alkylrest, auf.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird durch folgendes Beispiel näher erläutert.

Beispiel:

[0019] Bei dem kommerziell erhältlichen Produkt iXse-nic S® der Evonik Industries AG handelt es sich um eine metall-organische Vorstufe zur Verwendung in einem Düsen-Beschichtungsverfahren, welche eine Sol-Gel Reaktion eingehen kann. Mit Luftfeuchtigkeit reagiert das Produkt irreversibel, verändert sich somit chemisch. Dabei kristallisiert das Material in der Düse aus. Dort akkumuliert es sich, bis es zu einer Verstopfung der Düse kommt.

[0020] Wird die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton eingetaucht, ist kein Verstopfen der Düse zu beobachten. Bereits vorhandene Ablagerungen lösen sich wieder auf.

Patentansprüche

1. Düsen-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Metall-Alkoxiden und/oder Metall-Oxo-Alkoxi-

den, dadurch gekennzeichnet, dass die Düse vor und/oder nach dem Beschichtungsverfahren in ein Lösungsmittel enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton eingetaucht wird.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Düse ausgewählt ist unter Schlitzdüsen, vorzugsweise eine Breitschlitzdüse ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel mindestens 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 oder 95 Gew.-% Acetylaceton enthält.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus Acetylaceton besteht.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Indium, Zink, Zinn, Gallium, Aluminium, Titan, Hafnium, Yttrium oder Kombinationen hiervon.
- 25 6. Verfahren nach Ansprache 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-Alkoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan(IV)-ethoxid, Aluminium(III)-isopropoxid, Hafnium(IV)-ethoxid, Yttrium(III)-isopropoxid oder Kombinationen hiervon.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es $[\text{In}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_2\text{-OR})_{12}\text{Cl}_6]^{2-}$ mit R = C₁₋₁₀-Alkylrest, besonders bevorzugt mit R = C₂₋₄-Alkylrest, aufweist.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-Alkoxid und/oder Metall-Oxo-Alkoxid gelöst ist in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolethern mit einer oder mehreren Ethergruppen, Alkoholen, Estern, Aromaten oder Kombinationen hiervon.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Glykolether mit einer oder mehreren Ethergruppen 1-Methoxy-2-propanol oder Triethylenglycolmonomethyläther aufweisen, die Alkohole Ethanol, oder Tetrahydrofurfurylalkohol aufweisen, die Ester Ethyllactat oder Butylacetat aufweisen, die Aromaten Toluol aufweisen oder Kombinationen hiervon.
- 45 10. Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton zur Prävention von Ablagerungen durch Metall-Alkoxide und/oder Metall-Oxo-Alkoxide in Beschichtungsdüsen, dadurch

gekennzeichnet, dass die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Indium, Zink, Zinn, Gallium, Aluminium, Titan, Hafnium, Yttrium oder Kombinationen hiervon.

5

11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Metall-Alkoxyde Titan(IV)-ethoxid, Aluminium(III)-isopropoxid, Hafnium(IV)-ethoxid, Yttrium(III)-isopropoxid oder Kombinationen hiervon aufweist. 10

12. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es $[In_6(\mu_6-O)(\mu_2-OR)_{12}Cl_6]^{2-}$ mit R = C₁₋₁₀-Alkylrest, besonders bevorzugt mit R = C₂₋₄-Alkylrest, aufweist. 15

13. Verwendung eines Lösungsmittels enthaltend mindestens 25 Gew.-% Acetylaceton zur Auflösung von Ablagerungen durch Metall-Alkoxyde und/oder Metall-Oxo-Alkoxyde in Beschichtungsdüsen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Indium, Zink, Zinn, Gallium, Aluminium, Titan, Hafnium, Yttrium oder Kombinationen hiervon. 20

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Metall-Alkoxyde Titan(IV)-ethoxid, Aluminium(III)-isopropoxid, Hafnium(IV)-ethoxid, Yttrium(III)-isopropoxid oder Kombinationen hiervon aufweist. 25

15. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es $[In_6(\mu_6-O)(\mu_2-OR)_{12}Cl_6]^{2-}$ mit R = C₁₋₁₀-Alkylrest, besonders bevorzugt mit R = C₂₋₄-Alkylrest, aufweist. 30

35

40

45

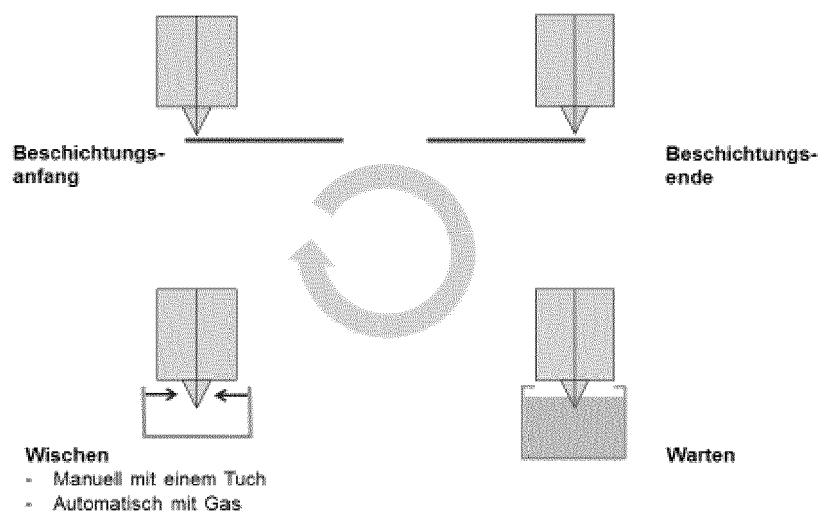
50

55

Figur 1



Figur 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 16 20 6963

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE								
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)					
10 X	JP 2011 083695 A (RICOH CO LTD) 28. April 2011 (2011-04-28) * Zusammenfassung * * Absätze [0018], [0019] *	1-15	INV. C23C18/12 B05D1/00					
15 A	WO 2013/186082 A2 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; STEIGER JUERGEN [DE]; FRUEHLING DENNIS [DE]) 19. Dezember 2013 (2013-12-19) * Absätze [0024], [0025], [0037]; Ansprüche 1-9 *	1-15						
20 A	US 2016/052013 A1 (SOMADA HIROKI [JP] ET AL) 25. Februar 2016 (2016-02-25) * Zusammenfassung * * Absatz [0055] *	1-15						
25 A	JP H07 282653 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 27. Oktober 1995 (1995-10-27) * Absätze [0007], [0019] *	1-15						
30			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)					
35			C23C B05D B05C					
40								
45								
50 2	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt							
55	<table border="1"> <tr> <td>Recherchenort</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>Den Haag</td> <td>21. Juli 2017</td> <td>Suárez Ramón, C</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	Den Haag	21. Juli 2017	Suárez Ramón, C	
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer						
Den Haag	21. Juli 2017	Suárez Ramón, C						

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 20 6963

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-07-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	JP 2011083695 A	28-04-2011	JP 5560644 B2 JP 2011083695 A	30-07-2014 28-04-2011
15	WO 2013186082 A2	19-12-2013	CN 104350179 A DE 102012209918 A1 EP 2861782 A2 JP 2015522509 A KR 20150024331 A RU 2015100052 A TW 201420697 A US 2015170913 A1 WO 2013186082 A2	11-02-2015 19-12-2013 22-04-2015 06-08-2015 06-03-2015 10-08-2016 01-06-2014 18-06-2015 19-12-2013
20	US 2016052013 A1	25-02-2016	CN 105073276 A EP 2978540 A1 JP 2014208329 A US 2016052013 A1 WO 2014156664 A1	18-11-2015 03-02-2016 06-11-2014 25-02-2016 02-10-2014
25	JP H07282653 A	27-10-1995	KEINE	
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82