

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月7日(07.06.2012)



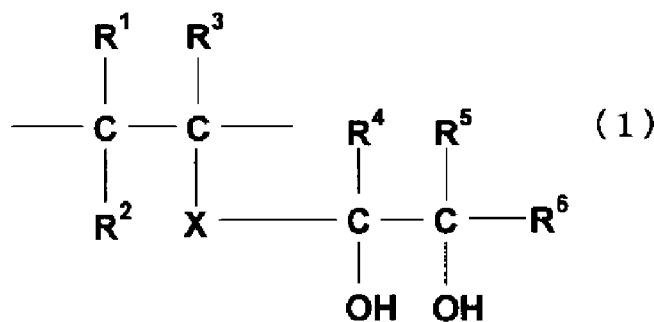
(10) 国際公開番号
WO 2012/073920 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/225 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077454
- (22) 国際出願日: 2011年11月29日(29.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-265349 2010年11月29日(29.11.2010) JP
特願 2010-273579 2010年12月8日(08.12.2010) JP
特願 2010-273662 2010年12月8日(08.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社(The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 弘章(SATO Hiroaki) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番8号8号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 勝間 勝彦(KATSUMA Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番8号8号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 加藤 邦泰(KATO Kuniyasu) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番8号8号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 堤 由佳(TSUTSUMI Yuka) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番8号8号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COATING LIQUID FOR IMPURITY DIFFUSION

(54) 発明の名称: 不純物拡散用塗布液



(57) Abstract: Disclosed is a coating liquid for impurity diffusion, which contains (A) a polyvinyl alcohol resin that has a 1,2-diol structural unit represented by general formula (1), (B) an impurity and (C) water. Consequently, the coating liquid has excellent stability and is capable of achieving good printability, for example, during long-time continuous printing or after a pause, and is thus suitable as a coating liquid for impurity diffusion especially for use in screen printing. (In the formula, R¹, R² and R³ each independently represents a hydrogen atom or an organic group; X represents a single bond or a bonded chain; and R⁴, R⁵ and R⁶ each independently represents a hydrogen atom or an organic group.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される1,2-ジオール構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂(A)、不純物(B)、および水(C)を含有する不純物拡散用塗布液である。このため、上記塗布液は、安定性に優れ、例えば、長時間の連続印刷時、および休止期間においても、良好な印刷性が得られることから、特にスクリーン印刷用の不純物拡散用塗布液に適する。[式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]



WO 2012/073920 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：不純物拡散用塗布液

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板に不純物拡散層を形成する際に、基板上に塗布される不純物拡散用塗布液に関し、さらに詳しくは、スクリーン印刷による塗布に好適な不純物拡散用塗布液に関する。

背景技術

[0002] トランジスタ、ダイオードなどの半導体素子に用いられる半導体の製造法として、ゲルマニウム、シリコン等の半導体基板上にリンやホウ素などの不純物を含有する液状材料を塗布し、皮膜を形成した後、焼成することによって基板中に不純物の拡散層を形成する方法が広く用いられている。

[0003] かかる液状材料を基板上に塗布する方法としてはスピコート法が一般的であるが、近年、製造コスト削減のためにウェハーの大型化が進み、直径4インチ以上になると、かかるスピコート法では膜厚が均一な皮膜の形成が困難になる。

そこで、大型ウェハーにも対応可能な塗布法としてスクリーン印刷法が検討され、かかる印刷法に好適な不純物含有拡散用塗布液が提案されている。

(例えば、特許文献1、2参照。)

[0004] かかる特許文献1、2記載の拡散用塗布液は、不純物としてリン化合物、あるいはホウ素化合物を用い、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子と水を含み、特定の粘度範囲としたもので、スクリーン印刷により半導体基板上に均一な皮膜を形成することが可能で、これを熱処理して不純物拡散層を形成し、抵抗値のばらつきが小さい半導体を得ることができる。

[0005] また、太陽電池を製造する場合、半導体基板上に不純物拡散層のパターンを形成する必要があるが、従来は、塗布後にエッチングする方法や、パターンマスクを形成した後に塗布するなどの方法が用いられている。これに対し、特許文献1、2記載の拡散用塗布液を用いたスクリーン印刷法はパターン印

刷が可能であることから上述の工程が不要となり、太陽電池の製造において極めて有用な方法である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-53353号公報

特許文献2：特開2007-35719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

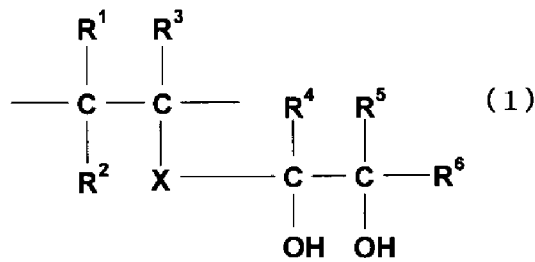
[0007] しかしながら、スクリーン印刷に用いられる拡散用塗布液には、通常、乾燥速度や流動性を調整して塗膜のレベリング性を向上させる目的で水混和性有機溶剤が配合されるが、特許文献1、および2に記載の塗布液の場合、これに含まれるポリビニルアルコールの有機溶剤に対する溶解性が低いことから、その組成や使用条件によって経時で塗布液が増粘したり、不溶物が生じ、連続印刷や、休止期間において印刷を続ける場合、スクリーンメッシュの目詰まりによる印刷不良やパターンの欠けが発生することがあった。

[0008] すなわち本発明は、長時間の連続印刷時、および休止期間においても、良好な印刷性が得られ、安定性に優れることから、特にスクリーン印刷用に適する、不純物拡散用塗布液の提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、下記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂(以下、ポリビニルアルコールをPVAと略記する。)(A)、不純物(B)、および水(C)を含有する不純物拡散用塗布液によって本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0010] すなわち本発明は、PVA系樹脂、リン化合物やホウ素化合物等といった不純物、および水を含む不純物拡散用塗布液において、かかるPVA系樹脂として、側鎖に1, 2-ジオール構造を有する特定の構造単位を有するものを用いることを最大の特徴とするものである。

発明の効果

[0011] 本発明の不純物拡散用塗布液は安定性に優れることから、スクリーン印刷に用いた場合、長時間の連続印刷、および休止期間をおいた印刷が可能となり、特に、太陽電池等のパターン印刷時においても、長時間良好な印刷精度が得られることから、工業的に極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特定されるものではない。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0013] 本発明の不純物拡散用塗布液は、一般式(1)で示される構造単位を有するPVA系樹脂(A)、リン化合物やホウ素化合物等といった不純物(B)、および水を含むことを特徴とするものである。

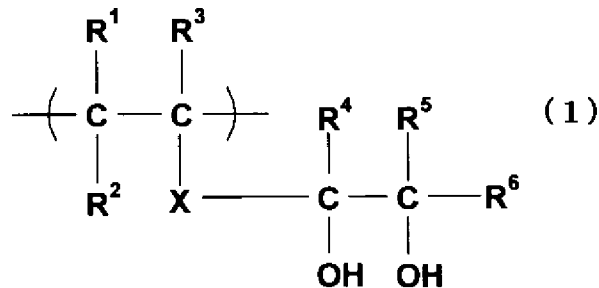
以下、各順に説明する。

[0014] [PVA系樹脂(A)]

まず、本発明で用いられるPVA系樹脂(A)について説明する。

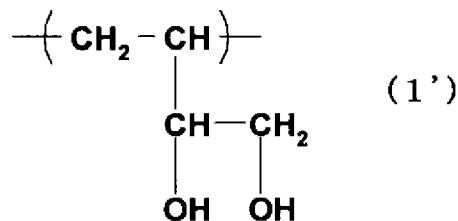
本発明の不純物拡散用塗布液に用いられるPVA系樹脂は、下記一般式（1）で示される構造単位を有するもので、一般式（1）におけるR¹、R²、及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵、及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示すものである。

[0015] [化2]



[0016] 特に、一般式（1）で表わされる1，2-ジオール構造単位中のR¹～R³、及びR⁴～R⁶がすべて水素原子であり、Xが単結合であるものが最も好ましく、下記一般式（1'）で表わされる構造単位を有するPVA系樹脂が好適に用いられる。

[0017] [化3]



[0018] なお、かかる一般式（1）で表わされる構造単位中のR¹～R³、及びR⁴～R⁶は、樹脂特性を大幅に損なわない程度の量であれば有機基であってもよく、その有機基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1

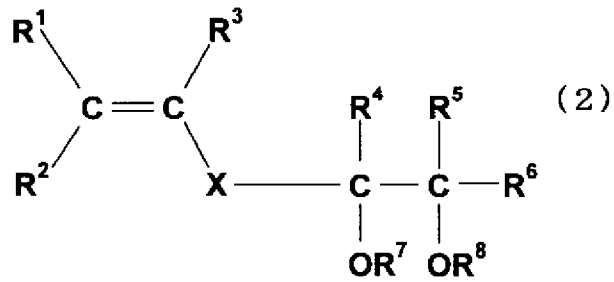
～4のアルキル基が挙げられ、かかる有機基は、必要に応じて、ハロゲン基、水酸基、エステル基、カルボン酸基、スルホン酸基等の官能基を有していてもよい。

[0019] また、一般式(1)で表わされる1, 2-ジオール構造単位中のXは熱安定性の点や高温下や酸性条件下での安定性の点で単結合であるものが最も好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲であれば結合鎖であってもよく、かかる結合鎖としては、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、 $-O-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCOS-$ 、 $-NRNR-$ 、 $-HPO_4-$ 、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2O-$ 、 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2O-$ 、 $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、 $-OAl(OR)O-$ 、等(Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、またmは自然数である)が挙げられる。中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で炭素数6以下のアルキレン基、特にメチレン基、あるいは $-CH_2OCH_2-$ が好ましい。

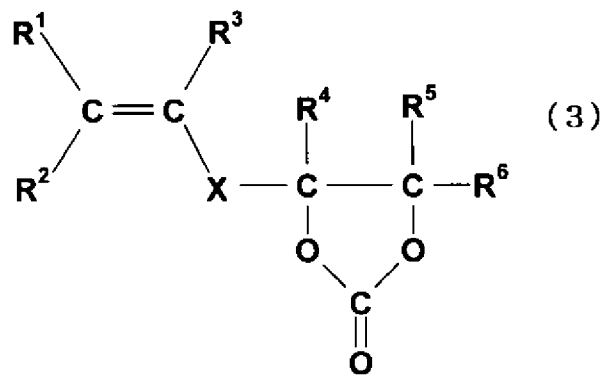
[0020] 本発明で用いられるPVA系樹脂の製造法としては、特に限定されないが、(i) ビニルエステル系モノマーと下記一般式(2)で示される化合物との共重合体をケン化する方法や、(ii) ビニルエステル系モノマーと下記一般式(3)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱炭酸する方法や、(iii) ビニルエステル系モノマーと下記一般式(4)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法が好ましく用いられる。

[0021]

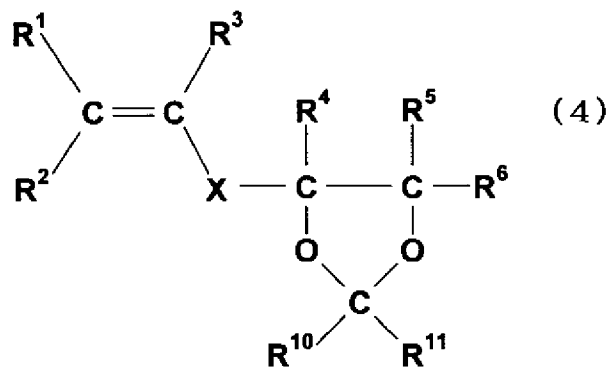
[化4]



[0022] [化5]



[0023] [化6]

[0024] 上記一般式 (2)、(3)、(4) 中の R¹、R²、R³、X、R⁴、R⁵、R⁶は

、いずれも一般式(1)の場合と同様である。また、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子または R^9-CO- (式中、 R^9 はアルキル基である)である。 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基である。

[0025] (i)、(ii)、及び(iii)の方法については、例えば、特開2006-95825に説明されている方法を用いることができる。

なかでも、共重合反応性および工業的な取り扱い性に優れるという点から、(i)の方法において、一般式(2)で表わされる化合物として、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを用いることが好ましく、特に3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましく用いられる。

なお、ビニルエステル系モノマーとして酢酸ビニルを用い、これと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合させた際の各モノマーの反応性比は、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.710$ 、 $r(3,4\text{-ジアセトキシ-1-ブテン}) = 0.701$ 、であり、これは(ii)の方法で用いられる一般式(3)で表される化合物であるビニルエチレンカーボネートの場合の、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.85$ 、 $r(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 5.4$ 、と比較して、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが酢酸ビニルとの共重合反応性に優れることを示すものである。

[0026] また、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの連鎖移動定数は、 $C_x(3,4\text{-ジアセトキシ-1-ブテン}) = 0.003(65^\circ\text{C})$ であり、これはビニルエチレンカーボネートの $C_x(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 0.005(65^\circ\text{C})$ や、(iii)の方法で用いられる一般式(4)で表される化合物である2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサランの $C_x(2,2\text{-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサラン}) = 0.023(65^\circ\text{C})$ と比較して、重合度が上がりにくくなったり、重合速度低下の原因となることがないことを示すものである。

[0027] また、かかる3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、その共重合体をケン化する際に発生する副生物が、ビニルエステル系モノマーとして多用される酢酸ビニルに由来する構造単位からケン化時に副生する化合物と同一であり

、その後処理や溶剤回収系に取替えて特別な装置や工程を設ける必要がなく、従来からの設備を利用出来るという点も、工業的に大きな利点である。

[0028] なお、上記の3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンは、例えば、WO 00/24702、USP 5,623,086、USP 6,072,079などに記載されたエポキシブテン誘導体を経由する合成方法や、1,4-ブタンジオール製造工程の中間生成物である1,4-ジアセトキシ-1-ブテンを塩化パラジウムなどの金属触媒を用いて異性化する反応によって製造することができる。

また、試薬レベルではアクロス社の製品を市場から入手することができる。

[0029] なお、(i i) や (i i i) の方法によって得られたPVA系樹脂は、脱炭酸あるいは脱アセタール化が不十分であると、側鎖にカーボネート環あるいはアセタール環が残存し、製造時の加熱乾燥工程で、かかる環状基によってPVA系樹脂が架橋し、ゲル状物などが発生する場合がある。

よって、かかる点からも、(i) の方法によって得られたPVA系樹脂が本発明においては好適に用いられる。

[0030] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

また上述のモノマー（ビニルエステル系モノマー、一般式(2)、(3)、(4)で示される化合物)の他に、樹脂物性に大幅な影響を及ぼさない範囲であれば、共重合成成分として、エチレンやプロピレン等の α -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類、およびそのアシル化物などの誘導体；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル；アクリロニトリル等の

ニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、AMP S等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩などの化合物、などが共重合されていてもよい。

[0031] 本発明で用いられるPVA系樹脂(A)のケン化度(JIS K6726に準拠して測定)は、通常、60~100モル%であり、特に70~99.9モル%、さらに80~99.9モル%、殊に90~99.9モル%、特にさらに98~99.8モル%のものが好ましく用いられる。かかるケン化度が低すぎると、PVA系樹脂の水への溶解性が低下し、均一な塗布液を得ることが困難になる場合がある。

[0032] また、PVA系樹脂(A)の平均重合度(JIS K6726に準拠して測定)は、通常、100~4000であり、特に200~2000、さらに300~1500のものが好ましく用いられる。

かかる平均重合度が小さすぎると塗布液が低粘度となり、良好なスクリーン印刷が困難となったり、塗膜が薄膜となり、不純物の供給量が不足する場合がある。逆に大きすぎてもスクリーン印刷には不適であり、印刷不良が発生しやすくなる傾向がある。

[0033] PVA系樹脂(A)に含まれる1,2-ジオール構造単位の含有量は、通常、0.5~30モル%であり、特に1~20モル%、さらに3~15モル%のものが好ましく用いられる。かかる含有量が低すぎると、1,2-ジオール構造単位を導入したPVA系樹脂(A)を用いた効果を得ることができず、逆に高すぎると、乾燥性が低下し、生産性が低下する傾向がある。

[0034] なお、PVA系樹脂(A)中の1,2-ジオール構造単位の含有率は、PVA系樹脂を完全にケン化したものの¹H-NMRスペクトル(溶媒:DMSO-d₆、内部標準物質:テトラメチルシラン)から求めることができ、具体的には1,2-ジオール単位中の水酸基プロトン、メチンプロトン、およびメチレンプロトン、主鎖のメチレンプロトン、主鎖に連結する水酸基のプロトンなどに由来するピーク面積から算出すればよい。

[0035] また、本発明で用いられるPVA系樹脂(A)は、一種類であっても、二種類以上の混合物であってもよく、その場合は、上述のPVA系樹脂(A)以外の未変性PVA、あるいは各種変性PVA系樹脂との混合物でもよいが、混合物を用いる場合には、重合度、ケン化度、1,2-ジオール構造単位の含有量の平均値が上述の範囲内であることが好ましい。

[0036] 本発明の不純物拡散用塗布液中のPVA系樹脂(A)の含有量は、通常1~30重量%であり、特に5~25重量%、殊に10~20重量%の範囲が好ましく用いられる。

かかるPVA系樹脂(A)の含有量が小さすぎると、塗布液の粘度が低くなり、塗膜が安定して形成されにくくなる傾向があり、逆に、多すぎると、塗布液の粘度が高くなるため、塗布作業性が低下したり、スクリーン印刷におけるスクリーンメッシュの目詰まりが起りやすくなる傾向がある。

[0037] [不純物(B)]

次に、本発明で用いられる不純物(B)について説明する。

かかる不純物(B)としては、例えば、13族元素化合物や15族元素化合物が用いられる。また、これらの化合物は、単独で用いてもよく、併用してもよい。

[0038] 上記15族元素化合物は、一般にN型半導体の製造において、不純物として用いられるものであり、リン化合物やアンチモン化合物を挙げることができるが、中でもリン化合物が好ましく用いられる。かかるリン化合物の具体例としては、無水リン酸(P_2O_5)、リン酸(H_3PO_4)などのリン酸類、リン酸メラミン、リン酸アンモニウムなどのリン酸塩類、アシッドホスホキシメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシエチルメタクリレート、アシッドホスホキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレートなどのリン酸エステル類、およびその塩、塩化リンなどを挙げることができる。中でも水溶性のものが好ましく、特にリン酸類が好ましく用いられる

なお、かかるリン化合物等は、単独で用いてもよく、二種以上のものを組

合わせて用いてもよい。

[0039] 本発明の不純物拡散用塗布液中の15族元素化合物の含有量は、通常0.1～30重量%であり、特に0.1～10重量%、殊に0.1～5重量%の範囲が好ましく用いられる。

また、15族元素化合物のPVA系樹脂(A)100重量部に対する含有量は、通常1～300重量部であり、特に3～200重量部、殊に5～50重量部の範囲が用いられる。

かかる15族元素化合物の含有量が小さいと、不純物拡散層中の15族元素(リン等)の含有量が小さくなり、十分な抵抗値が得られない場合がある。また、15族元素化合物の含有量が多すぎると、PVA系樹脂(A)の溶解性が不十分となる場合がある。

[0040] また、上記13族元素化合物は、一般にP型半導体の製造において、不純物として用いられるものであり、ホウ素化合物やアルミニウム化合物を挙げることができる。中でもホウ素化合物が好ましく用いられ、かかるホウ素化合物の具体例としては、ホウ酸、無水ホウ酸、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、ホウ酸トリメチル、窒化ホウ素、四ホウ酸アンモニウム(水和物)、アルキルホウ酸エステル、ホウ酸メラミン、9-BBNなどを挙げることができる。中でも水溶性のものが好ましく、特にホウ酸、および無水ホウ酸が好ましく用いられる

なお、かかるホウ素化合物等は、単独で用いてもよく、二種以上のものを組合わせて用いてもよい。

[0041] 本発明の不純物拡散用塗布液中の13族元素化合物の含有量は、通常0.1～30重量%であり、特に0.1～10重量%、殊に0.1～5重量%の範囲が好ましく用いられる。

また、13族元素化合物のPVA系樹脂(A)100重量部に対する含有量は、通常5～50重量部であり、特に10～40重量部の範囲が用いられる。

かかる13族元素化合物の含有量が少なすぎると、不純物拡散層中の13

族元素（ホウ素等）の含有量が小さくなり、十分な抵抗値が得られない場合がある。また、13族元素化合物の含有量が多すぎると、PVA系樹脂（A）の溶解性が不十分となる場合がある。

[0042] [水（C）]

本発明の不純物拡散用塗布液に用いられる水（C）としては、アルカリ金属や重金属などの不純物、および異物が少ないものが好ましく、超純水が最も好ましいが、イオン交換水、蒸留水を用いることも可能である。

本発明の不純物拡散用塗布液における水（C）の含有量は、通常20～85重量%であり、特に30～80重量%、殊に40～75重量%の範囲が好ましく用いられる。かかる水（C）の含有量が少なすぎると、塗布液の粘度が高くなりすぎ、塗布作業性が低下したり、スクリーン印刷におけるスクリーンメッシュの目詰まりが起りやすくなる傾向がある。逆に多すぎると粘度が低くなりすぎて塗膜が安定して形成されにくくなったり、不純物拡散層中の不純物の含有量が小さくなりすぎる場合がある。

[0043] [アルコール類（D）]

本発明の不純物拡散用塗布液には、さらに、アルコール類（D）を配合することが好ましい。かかるアルコール類を配合することによって、塗布液の保存安定性や流動安定性、塗布膜のレベリング性を改善することが可能である。

かかるアルコール類（D）としては、具体的には、メタノール（65℃）、エタノール（78℃）、イソプロパノール（82℃）などの一価アルコール類；エチレングリコール（197℃）、ジエチレングリコール（244℃）、トリエチレングリコール（287℃）、テトラエチレングリコール（314℃）、プロピレングリコール（188℃）などの二価アルコール類；グリセリン（290℃）、トリメチロールプロパン（292℃）、ソルビトール（296℃）、マンニトール（290～295℃）、ペンタエリスリトール（276℃）、ポリグリセリンなどの三価以上の多価アルコール類；および、エチレングリコールモノメチルエーテル（124℃）、エチレングリコ

ールノモエチルエーテル（136℃）、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（171℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（120℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）（194℃）などのアルコール誘導体を挙げることができる。なお、（ ）内の値は沸点である。

これらは単独で用いても良く、二種以上を併用しても良い。

[0044] 特に、印刷後の塗膜の急速な乾燥が抑制され、レベリング性の改善効果が大きい点で、水よりも沸点が高い、すなわち沸点が100℃以上であるアルコール類を用いることが好ましく、さらに150～350℃、特に200～300℃のものが好ましく用いられる。

[0045] 本発明の不純物拡散用塗布液に配合されるアルコール類（D）の配合量は、通常、塗布液の全量に対して5～70重量部であり、特に10～60重量部、殊に30～50重量部の範囲が好ましく用いられる。

また、アルコール類（D）の水（C）100重量部に対する配合量は、通常5～200重量部であり、特に20～150重量部、殊に80～120重量部の範囲が好ましく用いられる。かかるアルコール類（D）の含有量が少なすぎると流動性の改善効果、およびレベリング効果が充分得られなくなり、逆に多すぎるとPVA系樹脂（A）の溶解性が低下し、均一な塗布液が得られなくなったり、高沸点のアルコール類を用いた場合には乾燥に高温、長時間を要する傾向があるため、好ましくない。

[0046] 〔界面活性剤（E）〕

本発明の不純物拡散用塗布液には、さらに、界面活性剤（E）を配合することが好ましい実施態様である。かかる界面活性剤を配合することによって、半導体表面への濡れ性が向上し、さらに塗布液の発泡が抑制され、気泡に起因する印刷不良を防止することが可能となる。

水性液に用いられる界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤に大別でき、いずれも使用することができるが、半導体への金属成分等の持込が少ないことから、ノニオン系界面活性

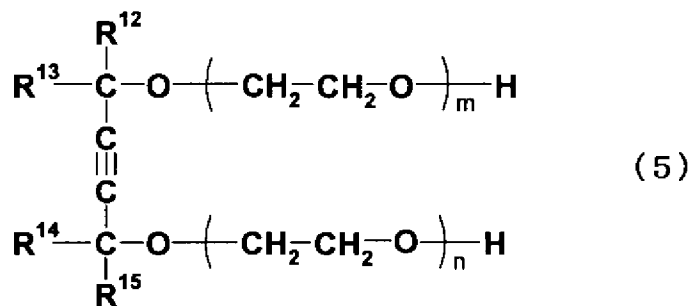
剤が好ましい。

かかるノニオン系界面活性剤としては、公知のものを使用することが可能であり、具体的にはエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドのブロック共重合体、アセチレングリコール誘導体などの炭化水素系界面活性剤や、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを挙げることができる。

中でも、本発明の塗布液において発泡の抑制、および消泡性に優れている点で、炭化水素系界面活性剤、特にアセチレングリコール誘導体が好ましく用いられる。

[0047] かかるアセチレングリコール誘導体としては、下記式(5)で表されるものが好ましく用いられる。

[0048] [化7]



[0049] 上記一般式(5)中の R^{12} 、 R^{15} はそれぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基を示し、特に炭素数1~5のものが好ましく、殊に炭素数3~5のものが好ましく用いられる。また、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基を示し、特にメチル基が好ましく用いられる。なお、 R^{12} と R^{15} 、および R^{13} と R^{14} はそれぞれ同一でも異なったものでもよいが、それぞれ同一構造のものが好ましく用いられる。

また、 n 、 m はそれぞれ0~30の整数であり、特に $m+n$ が1~10、特に1~5、殊に1~3であるものが好ましく用いられる。

[0050] かかるアセチレングリコール誘導体としては、具体的に、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールのエチレンオキサイド付加物、5, 8-ジメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールのエチレンオキサイド付加物、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物、4, 7-ジメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物、2, 3, 6, 7-テトラメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのエチレンオキサイド付加物、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのエチレンオキサイド付加物、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールのエチレンオキサイド付加物などを挙げることができる。

これらの中でも、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイドの付加量 ($m+n$) が1~2であるものが好ましく用いられる。

[0051] かかるアセチレングリコール誘導体である界面活性剤の市販品としては、日信化学工業社製のサーフィノールシリーズなどを挙げることができる。

[0052] 本発明の不純物拡散用塗布液に配合される界面活性剤 (E) の配合量は、通常、塗布液中0.1~10重量%であり、特に0.3~8重量%、殊に0.5~5重量%の範囲が好ましく用いられる。かかる界面活性剤 (E) の配合量が少なすぎると、抑泡・消泡効果が不十分である場合があり、逆に多すぎると液から分離して均一溶液が得られなくなる場合がある。

[0053] [その他の添加剤]

本発明の不純物拡散用塗布液には、スクリーン印刷特性を改善する目的で、各種の無機微粒子を配合することが可能である。

かかる無機微粒子としては、コロイダルシリカ、非晶質シリカ、フェームドシリカなどのシリカ類が好適であり、中でもコロイダルシリカが好ましく用いられる。

かかる無機微粒子の配合量は、通常、塗布液中0.5~20重量%であり、特に1~10重量%の範囲が好ましく用いられる。

[0054] [不純物拡散用塗布液]

本発明の不純物拡散用塗布液は、上述のPVA系樹脂(A)、不純物(B)、および水(C)を含有するものであり、必要に応じて、さらにアルコール類(D)、界面活性剤(E)、およびその他の添加剤を配合してなるものである。

かかる不純物拡散用塗布液の20℃における粘度は通常300~100,000mPa・sであり、特に500~10,000mPa・s、殊に700~6,000mPa・sの範囲が好ましく用いられる。なお、かかる粘度はB型粘度計を用いた測定したものである。

かかる塗布液の濃度、および粘度が小さすぎると塗膜が安定して形成されにくくなったり、不純物拡散層中のリンやホウ素等の含有量が不十分になる場合があり、逆に濃度、および粘度が大きすぎると、塗布作業性が低下したり、スクリーン印刷におけるスクリーンメッシュの目詰まりが起りやすくなる傾向がある。

[0055] 本発明の不純物拡散用塗布液は、上述のPVA系樹脂(A)、および不純物(B)を水(C)に溶解し、これにアルコール化合物(D)、界面活性剤(E)、無機微粒子(F)などを必要に応じて配合することによって調製することができる。かかる調製法としては、PVA系樹脂(A)を水溶液とした後、これに不純物(B)、および他の添加剤を配合する方法や、予めPVA系樹脂(A)と不純物(B)を混合しておき、これを水(C)中に投入、攪拌しながら加熱し溶解した後、他の添加剤を配合する方法などを挙げることができるが、これらに限定するものではない。

[0056] かくして得られた本発明の不純物拡散用塗布液は保存安定性に優れるので、大量に調製して保管したり、小分けにして移動したりすることができ、また、途中まで使用して残りを保存することも可能である。

[0057] [半導体]

次に、本発明の不純物拡散用塗布液を用いて得られる半導体について説明する。

かかる半導体は、シリコンやゲルマニウムなどの半導体基板上に本発明の不純物拡散用塗布液を塗布し、乾燥、焼成、拡散の各工程を経て、半導体基板中にリンやホウ素等の拡散層を形成することで製造される。

[0058] 半導体基板上に不純物拡散用塗布液を塗布する方法としては、公知の方法を用いることが可能で、具体的には、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版印刷法、平板印刷法、スピコート法、コンマコート法、ダイヘッドコート法、ダイリップコート法、などを挙げることができる。中でも、本発明の塗布液はスクリーン印刷法に用いることで最大の効果が得られ、4インチ以上の大型ウエハーに対しても均一な塗布膜を得ることができる。

半導体基板上への塗布液の塗布量は、基板の種類や半導体の用途、塗布液中の不純物（リン化合物やホウ素化合物等）の含有量と、所望のリン含有量、ホウ素含有量等によって異なるが、通常、 $1\sim 100\text{ g/m}^2$ であり、特に $1\sim 50\text{ g/m}^2$ の範囲で実施される。

[0059] 続く乾燥工程にて塗布膜から水等の揮発成分が除去され、その条件としては、適宜設定すればよいが、通常、 $20\sim 300^\circ\text{C}$ 、特に $100\sim 200^\circ\text{C}$ での温度条件下、 $1\sim 60$ 分、特に $5\sim 30$ 分の乾燥時間が用いられる。乾燥方法についても特に限定されず、熱風乾燥、赤外線加熱乾燥、真空乾燥、などの公知の方法を用いることができる。

なお、必要に応じて塗布工程と乾燥工程を連続して実施することも可能である。

[0060] 続く焼成工程（脱脂工程）では、電気炉等を用い、塗布膜中の有機成分の大半が除去される。かかる工程の条件は、塗布液の組成や塗布膜の厚さによって適宜調節する必要があるが、通常、 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 、特に $400\sim 800^\circ\text{C}$ の温度条件、 $1\sim 120$ 分、特に $5\sim 60$ 分の時間で実施される。

さらに、拡散工程で半導体基板中にリンやホウ素等が拡散され、不純物拡散層が形成されるが、焼成工程と同様に電気炉等を用い、 $800\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度条件下、枚葉、あるいは複数枚を重ね合わせた状態で行われる。

なお、焼成工程と拡散工程を一工程で実施する、あるいは、焼成工程にて

拡散が進行し、所望とする抵抗値が得られる場合、拡散工程を省略することも可能である。

- [0061] かかる半導体の表面抵抗は、不純物の含有量や拡散温度、拡散時間などによって制御することができ、通常、 $0.03 \sim 10000 \Omega/\square$ の範囲で、目的とする用途に適した表面抵抗のものを得ることが可能である。

実施例

- [0062] 以下に、本発明を、実施例を挙げて説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

尚、例中、「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

- [0063] 製造例 1

〔PVA系樹脂（A1）の製造〕

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル1500部、メタノール800部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン240部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルを0.05モル%（対仕込み酢酸ビニル）投入し、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、重合を開始した。酢酸ビニルの重合率が87%となった時点で、m-ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

- [0064] ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度40%に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を40℃に保ちながら、水酸化ナトリウムを2%メタノール溶液として、共重合体中の酢酸ビニル構造単位および3,4-ジアセトキシ-1-ブテン構造単位の合計量1モルに対して8ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とするPVA系樹脂（A1）を作製した。

- [0065] 得られたPVA系樹脂（A1）のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析

したところ、99.8モル%であった。また、平均重合度は、JIS K 6726に準じて分析を行ったところ、350であった。また、一般式(1)で表される1,2-ジオール構造単位の含有率は、¹H-NMR(300MHzプロトンNMR、DMSO-d₆溶液、内部標準物質；テトラメチルシラン、50℃)にて測定した積分値より算出したところ、8モル%であった(表1参照)。

[0066] 製造例2

[PVA系樹脂(A2)の製造]

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル1500部、メタノール2100部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン180部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルを0.06モル%(対仕込み酢酸ビニル)投入し、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、重合を開始した。酢酸ビニルの重合率が80%となった時点で、m-ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

[0067] ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度35%に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を35℃に保ちながら、水酸化ナトリウムを2%メタノール溶液として、共重合体中の酢酸ビニル構造単位および3,4-ジアセトキシ-1-ブテン構造単位の合計量1モルに対して8ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とするPVA系樹脂(A2)を作製した。

[0068] 得られたPVA系樹脂(A2)のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、99.6モル%であった。また、平均重合度は、JIS K 6726に準じて分析を行ったところ、470であった。また、一般式(1)で表される1,2-ジオール構造単位の含有率は、¹H-NMR(300MHzプロトンNMR、DMSO-d₆溶液、内部標準物質；テトラメチルシラ

ン、50℃)にて測定した積分値より算出したところ、12モル%であった(表1参照)。

[0069] 製造例3

[PVA系樹脂(A3)の製造]

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル1000部、メタノール400部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルを0.06モル%(対仕込み酢酸ビニル)投入し、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、重合を開始した。酢酸ビニルの重合率が80%となった時点で、m-ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

[0070] ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度30%に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を35℃に保ちながら、水酸化ナトリウムを2%メタノール溶液として、共重合体中の酢酸ビニル構造単位および3,4-ジアセトキシ-1-ブテン構造単位の合計量1モルに対して8ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とするPVA系樹脂(A3)を作製した。

[0071] 得られたPVA系樹脂(A3)のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、99.7モル%であった。また、平均重合度は、JIS K 6726に準じて分析を行ったところ、1200であった。また、一般式(1)で表される1,2-ジオール構造単位の含有率は、¹H-NMR(300MHzプロトンNMR、DMSO-d₆溶液、内部標準物質;テトラメチルシラン、50℃)にて測定した積分値より算出したところ、6モル%であった(表1参照)。

[0072] 実施例1

<リン拡散用塗布液の作製>

超純水 (C) 40.5 g に製造例 1 で得られた PVA 系樹脂 (A1) 17 g を加え、加熱攪拌しながら溶解し、溶液 A を作製した。

また、アルコール類 (D) としてグリセリン 40 g を用い、これに界面活性剤 (E) としてアセチレングリコール誘導体である 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物 (一般式 (1) 中、 $m+n \cong 1.3$) 1.5 g を添加して溶液 B を作製した。

かかる溶液 A にリン化合物 (B) としてリン酸水溶液 (関東化学社製、EL 用、リン酸 85 重量%、水 15 重量%) 1.2 g (純分 1 g) を添加し、さらに溶液 B を添加、攪拌してリン拡散用塗布液を作製した。得られた塗布液の粘度は表 2 に示すとおりである。

[0073] <半導体基板への塗布>

半導体基板 (多結晶シリコン、156 mm 角、200 μ m 厚) に下記の印刷条件にてスクリーン印刷を行い、スクレッパーで版上に塗布液を供給した状態で一定時間 (5、15、30 分) 放置した後、再度印刷を行った。得られた印刷面の状態を目視観察し、下記の評価条件にて印刷性を評価した。結果を表 3 に示す。

(印刷条件)

印刷機 : ニューロング精密工業社製「LS-34GX」

スキージー : ニューロング精密工業社製 NM スキージー (硬度 : 60)

スキージー角 : 80 度

スクレッパー : ニューロング精密工業社製 NM スキージー (硬度 : 60)

スクレッパー角 : 86 度

印圧 : 0.2 MPa

スクリーン版 : 東京プロセスサービス社製

版サイズ : 450 mm 角

メッシュ種 : V330

乳剤種 : TN-1
乳剤厚 : 10 μ m
パターン : L/S = 80 ~ 220 μ m、20 μ m 毎 / L \times 3
30 mm 角のベタパターンが 2箇所
印刷環境 : 23 $^{\circ}$ C、60% RH

(評価条件)

○ : 全パターンが印刷されていた。

× : パターンに欠けが認められた。

[0074] <拡散>

上記、本発明のリン拡散用塗布液がスクリーン印刷された半導体基板を熱風循環乾燥機中 150 $^{\circ}$ C で 2 分間乾燥した後、900 $^{\circ}$ C のマッフル炉に投入、15 分間ホールド後取り出し、46% フッ化水素水溶液中で揺動させながら洗浄し、半導体基板中にリンの拡散層を有する半導体を得た。

得られた半導体の 30 mm 角パターンの中心位置の表面抵抗値を、抵抗測定器 (三菱アナリテック社製「ロレスター」、PSPプローブ使用) を用いて測定した。結果を表 3 に示す。

[0075] 実施例 2

実施例 1 において、PVA 系樹脂 (A) として製造例 2 で得られた PVA 系樹脂 (A2) を用い、各成分の配合量を表 2 に示すとおりとした以外は実施例 1 と同様にしてリン拡散用塗布液を作製し、同様に評価した。かかる塗布液の粘度を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

[0076] 比較例 1、2

実施例 1 において、PVA 系樹脂として未変性 PVA (a1) (重合度 320、ケン化度 98.3 モル%)、および未変性 PVA (a2) (重合度 450、ケン化度 87.5 モル%) を用い、各成分の配合量を表 2 に示すとおりとした以外は実施例 1 と同様にしてリン拡散用塗布液を作製し、同様に評

価した。かかる塗布液の粘度を表2に、評価結果を表3に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

[0077] 実施例3

実施例1において、PVA系樹脂(A)として製造例3で得られたPVA系樹脂(A3)を用い、リン化合物(B)として五酸化ニリンを用い、アルコール類(D)としてメチルカルビトールを用い、界面活性剤(E)を配合せず、各成分の配合量を表2に示すとおりとした以外は実施例1と同様にしてリン拡散用塗布液を作製し、同様に評価した。かかる塗布液の粘度を表2に、評価結果を表3に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

[0078] 実施例4

実施例1において、PVA系樹脂(A)として製造例3で得られたPVA系樹脂(A3)を用い、アルコール類(D)、界面活性剤(E)を配合せず、各成分の配合量を表2に示すとおりとした以外は実施例1と同様にしてリン拡散用塗布液を作製し、同様に評価した。かかる塗布液の粘度を表2に、評価結果を表3に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

[0079]

[表1]

	1, 2-ジオール構造単位 含有量 (モル%)	重合度	ケン化度 (モル%)
PVA系樹脂 (A1)	8	350	99.8
PVA系樹脂 (A2)	12	470	99.6
PVA系樹脂 (A3)	6	1200	99.7
未変性PVA (a1)	—	320	98.3
未変性PVA (a2)	—	450	87.5

[0080] [表2]

(g)

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	実施例 4
PVA系樹脂	PVA系樹脂 (A1)	17	—	—	—	—	—
	PVA系樹脂 (A2)	—	23	—	—	—	—
	PVA系樹脂 (A3)	—	—	—	—	17	10
	未変性PVA (a1)	—	—	17	—	—	—
	未変性PVA (a2)	—	—	—	17	—	—
リン化合物 (B)	リン酸	1	1	1	1	—	25
	五酸化ニリン	—	—	—	—	7	—
水 (C)		40.5	34.5	40.5	40.5	66	65
アルコール (D)	グリセリン	40	40	40	40	—	—
	メチルカルビトール	—	—	—	—	10	—
界面活性剤 (E)		1.5	1.5	1.5	1.5	—	—
粘度 (mPa·s)		870	5500	2560	7000	3920	700

[0081]

[表3]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	実施例 4
印刷性	初期	○	○	○	○	○	○
	5分後	○	○	×	×	○	○
	15分後	○	○	—	—	×	×
	30分後	○	○	—	—	—	—
表面抵抗 (Ω/\square)		60	60	50	35	50	30

[0082] 本発明のリン拡散用塗布液はスクリーン印刷において、一定時間放置した後も優れた印刷性が得られた。一方、未変性PVAを用いた比較例では、初期の印刷性は良好であるものの、放置後に印刷するとパターンの欠けが発生した。

また、本発明のリン拡散用塗布液を用いて得られた半導体は、いずれも高い表面抵抗値を有するものであった。

[0083] 実施例 5

<ホウ素拡散用塗布液の作製>

超純水 (C) 44 g に製造例 1 で得られた PVA 系樹脂 (A1) 18 g を加え、加熱攪拌しながら溶解し、溶液 A を作製した。

また、アルコール類 (D) としてグリセリン 34 g を用い、これに界面活性剤 (E) としてアセチレングリコール誘導体である 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキサイド付加物 (一般式 (1) 中、 $m+n \cong 1, 3$) 1.8 g を添加して溶液 B を作製した。

かかる溶液 A にホウ素化合物 (B) としてホウ酸 2.2 g を添加し、さらに溶液 B を添加、攪拌してホウ素拡散用塗布液を作製した。得られた塗布液の組成、および粘度は表 4 に示すとおりである。

[0084] <半導体基板への塗布>

半導体基板 (多結晶シリコン、156 mm 角、200 μ m 厚) に下記の印

刷条件にてスクリーン印刷を行い、スクレッパーで版上に塗布液を供給した状態で一定時間（5、15分）放置した後、再度印刷を行った。得られた印刷面の状態を目視観察し、下記の評価条件にて印刷性を評価した。結果を表5に示す。

（印刷条件）

印刷機	: ニューロング精密工業社製「LS-34GX」
スキージー	: ニューロング精密工業社製NMスキージー（硬度： 60）
スキージー角	: 80度
スクレッパー	: ニューロング精密工業社製NMスキージー（硬度： 60）
スクレッパー角	: 86度
印圧	: 0.2MPa
スクリーン版	: 東京プロセスサービス社製
版サイズ	: 450mm角
メッシュ種	: V330
乳剤種	: TN-1
乳剤厚	: 10 μ m
パターン	: L/S=80~220 μ m、20 μ m毎/L \times 3 30mm角のベタパターンが2箇所
印刷環境	: 23 $^{\circ}$ C、60%RH

（評価条件）

- ：全パターンが印刷されていた。
- ×：パターンに欠けが認められた。

[0085] <拡散>

上記、本発明のホウ素拡散用塗布液がスクリーン印刷された半導体基板を熱風循環乾燥機中150 $^{\circ}$ Cで2分間乾燥した後、950 $^{\circ}$ Cのマッフル炉に投入、15分間ホールド後取り出し、46%フッ化水素水溶液中で揺動させな

から洗浄し、半導体基板中にホウ素の拡散層を有する半導体を得た。

得られた半導体の30mm角パターンの中心位置の表面抵抗値を、抵抗測定器（三菱アナリテック社製「ロレスター」、PSPプローブ使用）を用いて測定した。結果を表5に示す。

[0086] 実施例6

実施例5において、超純水（C）を54g用い、PVA系樹脂（A）として製造例3で得られたPVA系樹脂（A3）を7g用い、アルコール類（D）としてメチルカルビトールを35g用いた以外は実施例5と同様にしてホウ素拡散用塗布液を作製し、同様に評価した。かかる塗布液の組成、および粘度を表4に、評価結果を表5に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表5に示す。

[0087] 比較例3

実施例5において、超純水（C）を47g用い、PVA系樹脂として未変性PVA（a1）（重合度320、ケン化度98.3モル%）を15g用いた以外は実施例5と同様にしてホウ素拡散用塗布液を作製しようとしたが、調製中にゲル化してしまった。

[0088] 比較例4

実施例5において、超純水（C）を47.4g用い、PVA系樹脂として未変性PVA（a2）（重合度450、ケン化度87.5モル%）を13.6g用い、アルコール類（D）としてメチルカルビトールを35g用いた以外は実施例5と同様にしてホウ素拡散用塗布液を作製し、同様に評価した。かかる塗布液の組成、および粘度を表4に、評価結果を表5に示す。

また、かかる塗布液を用いた半導体を同様に作製し、同様に評価した。結果を表5に示す。

[0089]

[表4]

(g)

		実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
PVA系樹脂	PVA系樹脂 (A1)	18	—	—	—
	PVA系樹脂 (A3)	—	7	—	—
	未変性PVA (a1)	—	—	15	—
	未変性PVA (a2)	—	—	—	13.6
ホウ酸 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2
水 (C)		44	54	47	47.4
アルコール (D)	グリセリン	34	—	34	—
	メチルカルビトール	—	35	—	35
界面活性剤 (E)		1.8	1.8	1.8	1.8
粘度 (mPa・s)		1300	1200	ゲル化	2900

[0090] [表5]

		実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
印刷性	初期	○	○	—	○
	5分後	○	○	—	×
	15分後	○	×	—	—
表面抵抗 (Ω/\square)		50	60	—	50

[0091] 本発明のホウ素拡散用塗布液を用いた実施例では、スクリーン印刷において、一定時間放置した後も優れた印刷性が得られた。一方、未変性PVAを用いた比較例では、高ケン化度PVAでは塗布液がゲル化し、部分ケン化PVAでは塗布液は得られたものの、五分放置後に印刷するとパターンの欠けが発生した。

また、本発明のホウ素拡散用塗布液を用いて得られた半導体は、いずれも

高い表面抵抗値を有するものであった。

[0092] なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、全て本発明の範囲内である。

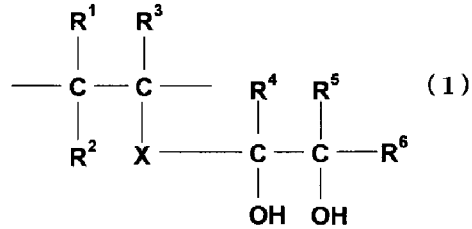
産業上の利用可能性

[0093] 本発明の不純物拡散用塗布液は、安定性に優れ、スクリーン印刷に供した場合、長時間の連続印刷が可能であることから、半導体の製造において有用であり、特に、太陽電池等のパターン印刷時において印刷精度が長期間良好に保持されることから、工業的に極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂(A)、不純物(B)、および水(C)を含有することを特徴とする不純物拡散用塗布液。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[請求項2] 上記不純物(B)が、13族元素化合物および15族元素化合物の少なくとも一つである請求項1記載の不純物拡散用塗布液。

[請求項3] アルコール類(D)を含有する請求項1または2記載の不純物拡散用塗布液。

[請求項4] 界面活性剤(E)を含有する請求項1~3のいずれか一項に記載の不純物拡散用塗布液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/225(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

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)

H01L21/225, H01L31/04, C08F16/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-053353 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 01 March 2007 (01.03.2007), paragraphs [0009] to [0043] (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-284818 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), paragraphs [0006] to [0013], [0036], [0037] & JP 2002-241433 A & JP 2007-126655 A	1-4
A	US 2518440 A (Robert M. Joyce, Jr.), 15 August 1950 (15.08.1950), column 1, line 21 to column 2, line 2 (Family: none)	1-4

 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2012 (14.02.12)Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-313721 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 November 2000 (14.11.2000), paragraphs [0004] to [0009] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/225 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/225, H01L31/04, C08F16/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-053353 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.03.01, 段落【0009】-【0043】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2002-284818 A (日本合成化学工業株式会社) 2002.10.03, 段落【0006】-【0013】, 【0036】, 【0037】 & JP 2002-241433 A & JP 2007-126655 A	1-4
A	US 2518440 A (Robert M. Joyce, Jr.) 1950.08.15, 第1欄第21行-第2欄第2行 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 14.02.2012	国際調査報告の発送日 28.02.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 萩原 周治 電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-313721 A (株式会社日本触媒) 2000. 11. 14, 段落【0004】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1-4