



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I494390 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100143812

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09D7/12 (2006.01)

C09D129/04 (2006.01)

H01L21/225 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/29 日本

2010-265349

2010/12/08 日本

2010-273579

2010/12/08 日本

2010-273662

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤弘章 SATO, HIROAKI (JP)；勝間勝彦 KATSUMA, KATSUHIKO (JP)；加藤邦泰 KATO, KUNIYASU (JP)；堤由佳 TSUTSUMI, YUKA (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

EP 2127895A1

JP 2002-284818A

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 29 頁

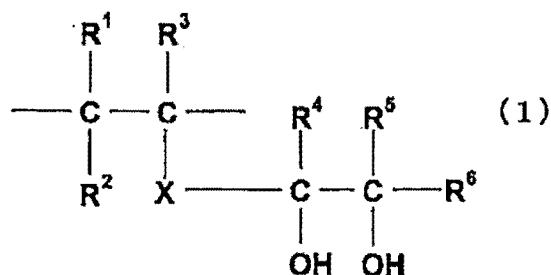
(54)名稱

不純物擴散用塗佈液

COATING SOLUTION FOR IMPURITY DIFFUSION

(57)摘要

本發明係一種不純物擴散用塗佈液，其含有下列通式(1)所代表之具有 1,2-二醇構造單元之聚乙醇系樹脂(A)、不純物(B)、及水(C)。因此，上述塗佈液係具優異的安定性，例如，由於即使長時間之連續印刷時及停歇期間，亦可獲得良好之印刷性，特別適合於網板印刷用之不純物擴散用塗佈液。

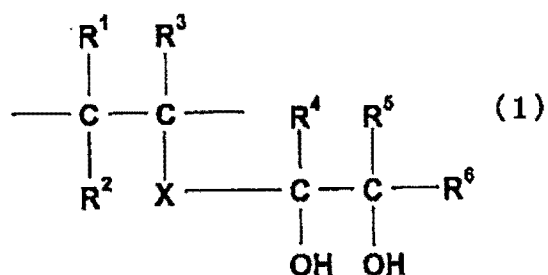


[式中， R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或有機基，X 係表示單鍵或鍵結鍵， R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子或有機基]。

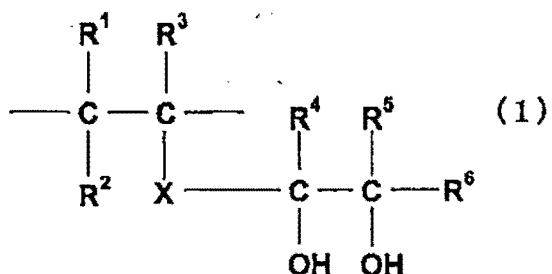
The present invention relates to a coating solution for impurity diffusion containing: a polyvinyl alcohol resin (A) having 1,2-diol structural units represented by general formula (1) shown below, impurities (B), and water (C). This coating solution has excellent stability, and, for example, offers favorable printing

properties when printing continuously over long durations and also within idle periods, and is therefore particularly well suited to use as an impurity diffusion coating in screen printing.

[Equation 1]



[In the formula, each of R^1 , R^2 , and R^3 independently represents a hydrogen atom or an organic group, X represents a single bond or a linking chain, and each of R^4 , R^5 , and R^6 independently represents a hydrogen atom or an organic group.]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100143812

C09D 7/12 (2006.01)

※申請日：100. 11. 29

※IPC 分類：C09D 129/04 (2006.01)

H01L 21/225 (2006.01)

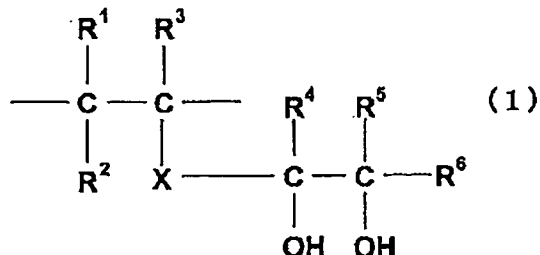
一、發明名稱：(中文/英文)

不純物擴散用塗佈液

COATING SOLUTION FOR IMPURITY DIFFUSION

二、中文發明摘要：

本發明係一種不純物擴散用塗佈液，其含有下列通式(1)所代表之具有 1,2-二醇構造單元之聚乙烯醇系樹脂(A)、不純物(B)、及水(C)。因此，上述塗佈液係具優異的安定性，例如，由於即使長時間之連續印刷時及停歇期間，亦可獲得良好之印刷性，特別適合於網板印刷用之不純物擴散用塗佈液。



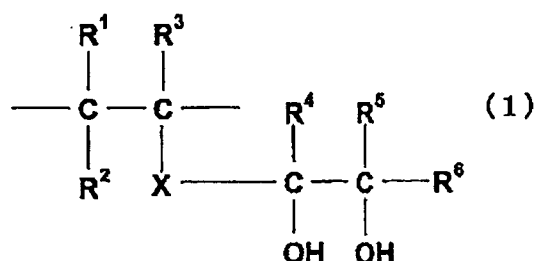
[式中， R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或有機基，X係表示單鍵或鍵結鍵， R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子或有機基]。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a coating solution for impurity diffusion containing: a polyvinyl alcohol resin (A) having 1,2-diol structural units represented by general formula (1) shown below, impurities (B), and water (C). This coating solution has excellent stability, and, for example, offers favorable printing properties when printing continuously over long durations and also within idle periods,

and is therefore particularly well suited to use as an impurity diffusion coating in screen printing.

[Equation 1]



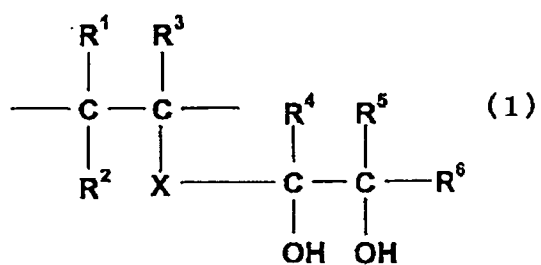
[In the formula, each of R^1 , R^2 , and R^3 independently represents a hydrogen atom or an organic group, X represents a single bond or a linking chain, and each of R^4 , R^5 , and R^6 independently represents a hydrogen atom or an organic group.]

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在半導體基板上形成不純物擴散層之際，在基板上所塗佈的不純物擴散用塗佈液，更詳言之，關於一種適合於藉網板印刷所進行的塗佈之不純物擴散用塗佈液。

【先前技術】

用於電晶體、二極體等之半導體元件的半導體之製造法，廣泛地採用藉由將含有磷或硼等之不純物的液狀材料塗佈於鍍、矽等之半導體基板上，形成皮膜後，經煅燒而在基板中形成不純物擴散層的方法。

將該液狀材料塗佈於基板上的方法一般為旋轉塗佈法，但近年來，為了削減製造成本而朝向晶圓之大型化，若直徑成為 4 吋以上時，利用該旋轉塗佈法的話，將變得難以形成膜厚均一之皮膜。

因此，有人探討一種網板印刷法，作為亦能對應於大型晶片之塗佈法，曾提案一種適合於如此印刷法之含有不純物之擴散用塗佈液（例如，參閱專利文獻 1、2）。

該專利文獻 1、2 記載之擴散用塗佈液係將磷化合物、或硼化合物作為不純物使用且含有聚乙烯醇等之水溶性高分子與水，設為特定之黏度範圍者，能夠藉網板印刷而在半導體基板上形成均一之皮膜，並能夠進行此皮膜之熱處理而形成不純物擴散層，獲得電阻值偏異小的半導體。

又，製造太陽能電池之情形，必須在半導體基板上形成不純物擴散層之圖案，習知係採用塗佈後進行蝕刻的方法，或於形成圖案遮罩後進行塗佈等方法。針對於此，使用專利文獻 1、2 記載之擴散用塗佈液的網板印刷法能夠印刷圖案，故不需要上述步驟，在太陽能電池之製造中，為一種極有用的方法。

【專利文獻】

[專利文獻 1] 日本特開 2007-53353 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2007-35719 號公報

【發明內容】

<發明所欲解決之課題>

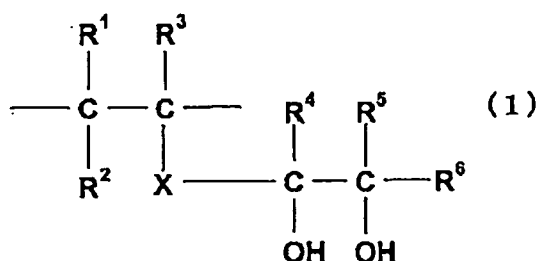
然而，於網板印刷所用之擴散用塗佈液中，通常在調整乾燥速度或流動性而使塗膜之平坦性提高之目的，會摻合水混合性有機溶劑，但是，記載於專利文獻 1 與 2 中之塗佈液情形，由於其所含之聚乙烯醇對於有機溶劑的溶解性低，根據其組成或使用條件，有時隨時間經過會發生塗佈液增黏，或是生成不溶物而在連續印刷或停歇期間連續印刷之情形，發生因網篩的網目堵塞所造成的印刷不良或圖案缺陷。

亦即，本發明之目的係在於提供一種不純物擴散用塗佈液，由於其在長時間之連續印刷時及停歇期間皆可獲得良好之印刷性且具優越之安定性，特別適合於網板印刷用。

<解決課題之手段>

本發明係有鑒於上述事實，進行鑽研的結果，發現藉由一種不純物擴散用塗佈液可達成本發明之目的，於是完成本發明；該不純物擴散用塗佈液為含有下列通式 (1) 所代表之具有 1,2-二醇構造單元之聚乙烯醇系樹脂（以下，將聚乙烯醇簡稱為 PVA。）

(A)、不純物 (B)、及水 (C)：



[式中， R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或有機基，X 係表示單鍵或鍵結鍵， R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子或有機基]。

亦即，本發明係於含有 PVA 系樹脂、磷化合物或硼化合物等之不純物、及水之不純物擴散用塗佈液中，其最大特徵為使用側鏈上具有 1,2-二醇構造之具特定構造單元者該 PVA 系樹脂。

<發明之效果>

由於本發明之不純物擴散用塗佈液係具優越之安定性，用於網板印刷之情形，能夠長時間之連續印刷、及在停歇期間印刷，尤其，由於即使在太陽能電池等之網板印刷時，亦可獲得長時間良好之印刷精確度，工業上極為有用。

【實施方式】

<實施發明之最佳形態>

以下所記載的構造要件之說明係本發明實施形態之一例（代表例），並非受此等之內容所特定者。

以下，針對本發明而詳細說明。

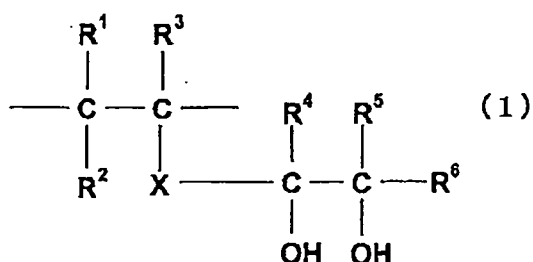
本發明之不純物擴散用塗佈液，其特徵為含有：具有通式(1)所示之構造單元的 PVA 系樹脂 (A)、磷化合物或硼化合物等之不純物 (B)、及水 (C)。

以下，依序進行說明。

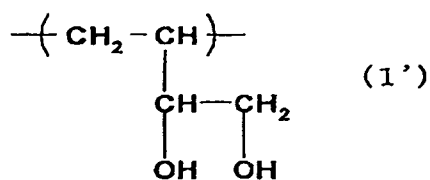
[PVA 系樹脂 (A)]

首先，針對在本發明所用之 PVA 系樹脂 (A) 而加以說明。

本發明之不純物擴散用塗佈液所用之 PVA 系樹脂係具有下列通式(1)所示之構造單元者，在通式(1)中之 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或有機基，X 係表示單鍵或鍵結鏈， R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子或有機基者。



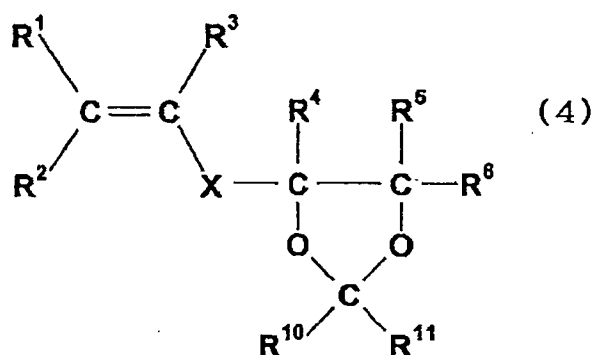
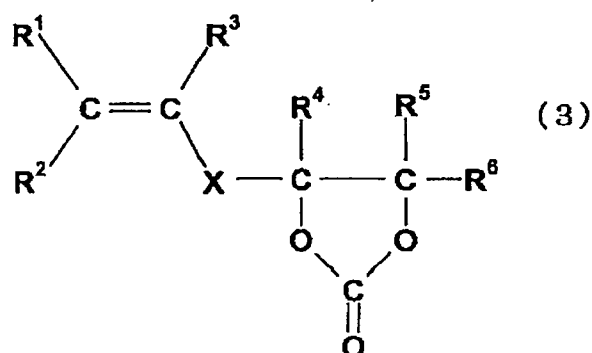
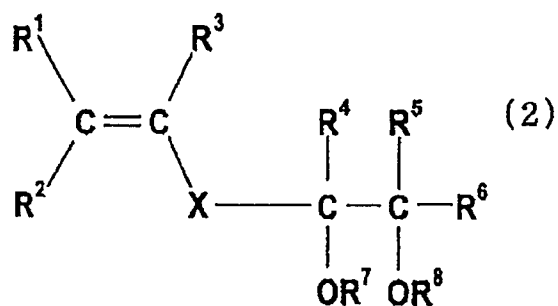
尤其，通式(1)所代表之 1,2-二醇構造單元中之 R^1 至 R^3 及 R^4 至 R^6 全部為氫原子且 X 為單鍵者最佳，適合使用具有下列通式(1')所代表之構造單元的 PVA 系樹脂。



還有，若該通式(1)所代表之構造單元中之 R^1 至 R^3 及 R^4 至 R^6 為不大幅損害樹脂特性的程度之量的話，亦可為有機基，該有機基可舉例：例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基等之碳數 1 至 4 之烷基等，該有機基視需要亦可具有鹵素基、羥基、酯基、羧酸基、磺酸基等之官能基。

又，在熱安定性之觀點或高溫下或酸性條件下的安定性之觀點，通式(1)所代表之 1,2-二醇構造單元中之 X 最好為單鍵者，但若為不損害本發明效果之範圍的話，亦可為鍵結鏈，該鍵結鏈除了伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸苯基、伸萘基等之烴（此等之烴亦可被氟、氯、溴等鹵素所取代）之外，亦可舉例： $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-(\text{OCH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 、 $-\text{HPO}_4-$ 、 $-\text{Si}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Ti}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Al}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})\text{O}-$ 等（R 係各自獨立為任意之取代基，較佳為氫原子、烷基，又 m 係自然數）。其中，在製造時或使用時安定性之觀點，較佳為碳數 6 以下之伸烷基，特佳為亞甲基或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 。

本發明所用之 PVA 系樹脂之製造法，雖然未予以特別限定，但較佳使用 (i) 進行乙烯酯系單體與下列通式(2)所示之化合物的共聚物之皂化的方法；(ii) 進行乙烯酯系單體與下列通式(3)所示之化合物的共聚物之皂化及脫二氧化碳的方法；或 (iii) 進行乙烯酯系單體與下列通式(4)所示之化合物的共聚物之皂化及脫縮酮化的方法。



上述通式 (2)、(3)、(4) 中之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 R^4 、 R^5 、 R^6 皆與通式 (1) 之情形相同。又， R^7 及 R^8 係各自獨立為氫原子或 R^9 -CO- (式中， R^9 係烷基)。 R^{10} 及 R^{11} 係各自獨立為氫原子或烷基。

針對 (i)、(ii)、(iii) 的方法，例如能夠利用在日本特開第 2006-95825 號公報所說明的方法。

其中，從具優越之共聚合反應性及工業操作性之觀點，(i) 的方法中，通式 (2) 所代表之化合物較佳使用 3,4-二醯氧基-1-丁烯，特佳使用 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯。

還有，使用乙酸乙烯酯作為乙烯酯系單體，使此乙酸乙烯酯

與 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯共聚合之際的各單體之反應性比係 $r(\text{乙酸乙烯酯}) = 0.710$ 、 $r(3,4\text{-二乙醯氧基-1-丁烯}) = 0.701$ ，此係與在 (ii) 的方法使用之通式 (3) 所代表之化合物的乙烯伸乙基碳酸酯之情形的 $r(\text{乙酸乙烯酯}) = 0.85$ 、 $r(\text{乙烯伸乙基碳酸酯}) = 5.4$ 作一比較，3,4-二乙醯氧基-1-丁烯係顯示與乙酸乙烯酯具優越之共聚合反應性。

又，3,4-二乙醯氧基-1-丁烯之鏈轉移常數係 $C_x(3,4\text{-二乙醯氧基-1-丁烯}) = 0.003 (65^\circ\text{C})$ ，此係與乙烯伸乙基碳酸酯之 $C_x(\text{乙烯伸乙基碳酸酯}) = 0.005 (65^\circ\text{C})$ 、或在 (iii) 的方法使用之通式 (4) 所代表之化合物的 2,2-二甲基-4-乙烯-1,3-二氧五環烷之 $C_x(2,2\text{-二甲基-4-乙烯-1,3-二氧五環烷}) = 0.023 (65^\circ\text{C})$ 作一比較，顯示非聚合度變得難以上升，或聚合速度降低之原因。

又，該 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯，將其共聚物皂化之際所發生的副產物，與來自於常當做乙烯酯系單體使用之乙酸乙烯酯的構造單元在皂化時所副生成的化合物相同，其後處理或溶劑回收系統不用特地設置特別的裝置或步驟，能夠利用習知設備之觀點亦為工業上之一大優點。

還有，上述 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯能夠經由例如 WO00/24702、USP5,623,086、USP6,072,079 等所記載之環氧丁烯衍生物的合成方法；或依照使用氯化鈮等之金屬觸媒而使 1,4-丁二醇製造步驟之中間產物 1,4-二乙醯氧基-1-丁烯異構化的反應來製造。

又，試藥等級中，從市場能夠取得 Acro-X 公司之製品。

還有，若依照 (ii) 或 (iii) 的方法所獲得的 PVA 系樹脂係脫二氧化碳或脫縮醛化為不充分時，在側鏈上會殘存碳酸酯環或縮醛環，在製造時之加熱乾燥步驟，有時會發生由於該環狀基而使 PVA 系樹脂交聯且生成凝膠狀物等之情形。

藉此，從該觀點，於本發明中適用依照 (i) 的方法所獲得的 PVA 系樹脂。

作為上述乙烯酯系單體等可舉例：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、

丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等，經濟上使用乙酸乙烯酯較佳。

又，除了上述單體（乙烯酯系單體、通式（2）、（3）、（4）所示之化合物）以外，若不大幅影響樹脂物性之範圍的話，共聚成分亦可共聚合乙烯或丙烯等之 α -烯烴；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1,2-二醇等之含有羥基之 α -烯烴類；及其鹽化物等之衍生物；衣康酸、馬來酸、丙烯酸等之不飽和酸類或其鹽或是單體或二烷酯；丙烯腈等之腈類；甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等之醯胺類；乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、AMPS 等之烯烴磺酸或其鹽等之化合物等。

本發明所用之 PVA 系樹脂（A）之皂化度（依據 JIS K6726 而測定）通常為 60 至 100 莫耳%，較佳為 70 至 99.9 莫耳%，進一步較佳為 80 至 99.9 莫耳%，特佳使用 90 至 99.9 莫耳%，進一步特佳使用 98 至 99.8 莫耳%者。若該皂化度過低時，有 PVA 系樹脂對水之溶解性降低，有時難以獲得均一塗佈液。

又，PVA 系樹脂（A）之平均聚合度（依據 JIS K6726 而測定）通常為 100 至 4000，特佳使用 200 至 2000，進一步特佳使用 300 至 1500 者。

若該平均聚合度過小時，將有塗佈液成為低黏度、良好之網板印刷變得困難、塗膜成為薄膜、不純物的供應量不足之情形。相反地，即使過大，亦不適合於網板印刷，將有變得容易發生印刷不良之傾向。

PVA 系樹脂（A）中所含之 1,2-二醇構造單元的含量通常為 0.5 至 30 莫耳%，特佳使用 1 至 20 莫耳%，進一步較佳使用 3 至 15 莫耳%者。若如此的含量過低時，無法獲得使用導入有 1,2-二醇構造單元之 PVA 系樹脂（A）的效果；相反地，若過高時，將有乾燥性降低、生產性降低之傾向。

還有，PVA 系樹脂（A）中之 1,2-二醇構造單元的含有率能夠由完全皂化 PVA 系樹脂者之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜（溶劑：DMSO- d_6 、內

部標準物質：四甲基矽烷）而求出，具體而言，只要為從源自 1,2-二醇單元中之羥基質子、甲次基質子、及次亞甲基質子、主鏈之次亞甲基質子、連結於主鏈之羥基質子等之峰部面積而算出的話即可。

又，本發明所用之 PVA 系樹脂（A）可為一種、亦可為二種以上之混合物，此情形亦可為與上述 PVA 系樹脂（A）以外之未改質 PVA、或各種改質 PVA 系樹脂之混合物；使用混合物之情形下，聚合度、皂化度、1,2-二醇構造單元的含量平均值較佳為上述範圍內。

本發明之不純物擴散用塗佈液中之 PVA 系樹脂（A）的含量通常為 1 至 30 重量%，特佳使用 5 至 25 重量%，進一步特佳使用 10 至 20 重量%之範圍。

若該 PVA 系樹脂（A）的含量過小時，將有塗佈液之黏度變低、塗膜變得難以安定地形成之傾向；相反地，若過多時，由於塗佈液之黏度變高，將有塗佈作業性變低、或變得容易引起網板印刷中之網篩的網目堵塞之傾向。

〔不純物（B）〕

接著，針對本發明所用之不純物（B）而加以說明。

該不純物（B）例如，使用 13 族元素化合物或 15 族元素化合物。又，此等之化合物可單獨使用，亦可併用。

一般而言，上述 15 族元素化合物係於 N 型半導體之製造中作為不純物使用，可舉例：磷化合物或銻化合物，其中，較佳使用磷化合物。作為如此磷化合物之具體例可舉例：磷酸酐（ P_2O_5 ）、磷酸（ H_3PO_4 ）等之磷酸類；磷酸三聚氰胺、磷酸銨等之磷酸鹽類；甲基丙烯酸酸式磷氧酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-酸式磷氧乙酯、單甲基丙烯酸酸式磷氧多甘醇酯、單甲基丙烯酸酸式磷氧多氧丙二醇酯等之磷酸酯類、及其鹽、氯化磷等。其中，較佳為水溶性者，特佳使用磷酸類。

還有，該磷化合物等可單獨使用，亦可組合二種以上者而使用。

本發明之不純物擴散用塗佈液中之 15 族元素化合物的含量通常為 0.1 至 30 重量%，特佳使用 0.1 至 10 重量%，進一步特佳使用 0.1 至 5 重量%之範圍。

又，相對於 PVA 系樹脂 (A) 100 重量份而言，15 族元素化合物的含量通常為 1 至 300 重量份，特佳使用 3 至 200 重量份，進一步特佳使用 5 至 50 重量份之範圍。

若該 15 族元素化合物的含量少時，有時會有不純物擴散層中之 15 族元素(磷等)的含量變少，充分之電阻值無法獲得之情形。又，若 15 族元素化合物的含量過多時，有時 PVA 系樹脂 (A) 之溶解性會變得不充分。

又，一般而言，上述 13 族元素化合物係於 P 型半導體製造中，作為不純物所用者，可舉例：硼化合物或鋁化合物。其中，較佳使用硼化合物，該硼化合物之具體例，可舉例：硼酸、硼酸酐、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼、硼酸三甲酯、氮化硼、四硼酸銨(水合物)、硼酸烷酯、硼酸三聚氰胺、9-BBN 等。其中，較佳為水溶性者，特佳使用硼酸及硼酸酐。

還有，該硼化合物等可單獨使用，亦可組合二種以上而使用。

本發明之不純物擴散用塗佈液中之 13 族元素化合物的含量通常為 0.1 至 30 重量%，特佳使用 0.1 至 10 重量%，進一步特佳使用 0.1 至 5 重量%之範圍。

又，相對於 PVA 系樹脂 (A) 100 重量份而言，13 族元素化合物的含量通常為 5 至 50 重量份，特佳使用 10 至 40 重量份之範圍。

若 13 族元素化合物的含量過少時，有時會有不純物擴散層中之 13 族元素(硼等)的含量變少，充分之電阻值無法獲得之情形。又，若 13 族元素化合物的含量過多時，有時會有 PVA 系樹脂 (A) 之溶解性變得不充分之情形。

[水 (C)]

用於本發明之不純物擴散用塗佈液之水 (C)，較佳為鹼金屬或重金屬等之不純物、及異物為少者，最好為超純水，亦能使用

離子交換水、蒸餾水。

在本發明之不純物擴散用塗佈液中之水 (C) 的含量通常為 20 至 85 重量%，特佳使用 30 至 80 重量%，進一步特佳使用 40 至 75 重量%之範圍。若水 (C) 的含量過少時，將有塗佈液之黏度變得過高、塗佈作業性降低，或變得容易引起網板印刷中之網篩的網目堵塞之傾向。相反地，若過多時，將有黏度變得過低而變得難以穩定地形成塗膜，或不純物擴散層中之不純物的含量變得過小之情形。

〔醇類 (D)〕

於本發明之不純物擴散用塗佈液中，較佳為進一步摻合醇類 (D)。藉由摻合醇類而能夠改善塗佈液之保存安定性或流動安定性、塗佈膜之平坦性。

該醇類 (D) 具體而言，可舉例：甲醇 (65°C)、乙醇 (78°C)、異丙醇 (82°C) 等之一元醇類；乙二醇 (197°C)、二乙二醇 (244°C)、三乙二醇 (287°C)、四乙二醇 (314°C)、丙二醇 (188°C) 等之二元醇類；甘油 (290°C)、三羥甲基丙烷 (292°C)、山梨糖醇 (296°C)、甘露糖醇 (290 至 295°C)、季戊四醇 (276°C)、聚甘油等之三元以上之多元醇類；及乙二醇單甲基醚 (124°C)、乙二醇單乙基醚 (136°C)、乙二醇單正丁基醚 (171°C)、丙二醇單甲基醚 (120°C)、二乙二醇單甲基醚 (甲基卡必醇) (194°C) 等之醇衍生物。還有，() 內之值係沸點。

此等可單獨使用或併用二種以上。

尤其，抑制在印刷後之塗膜的急速乾燥且平坦性的改善效果為大之觀點，較佳使用較水之沸點為高，亦即沸點為 100°C 以上之醇類；進一步較佳使用 150 至 350°C 者，特佳使用 200 至 300°C 者。

相對於塗佈液全部量而言，本發明之不純物擴散用塗佈液中所摻合的醇類 (D) 的摻合量通常為 5 至 70 重量份，特佳使用 10 至 60 重量份，進一步特佳使用 30 至 50 重量份之範圍。

又，相對於水 (C) 100 重量份而言，醇類 (D) 的摻合量通常為 5 至 200 重量份，特佳使用 20 至 150 重量份，進一步特佳使

用 80 至 120 重量份之範圍。若醇類 (D) 的含量過少時，流動性之改善效果及平坦效果變得無法充分獲得；相反地，若過多時，PVA 系樹脂 (A) 之溶解性將降低，變得無法獲得均一之塗佈液，由於使用高沸點醇類之情形下，將有乾燥需要高溫、長時間之傾向，故不佳。

[界面活性劑 (E)]

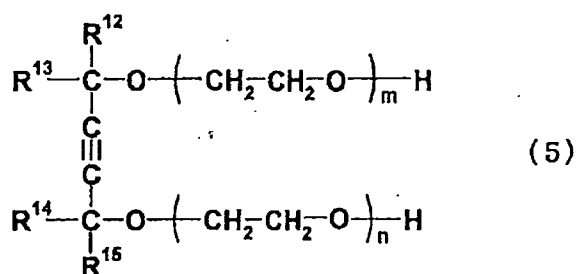
於本發明之不純物擴散用塗佈液中，進一步摻合界面活性劑 (E) 為較佳之實施形態。藉由摻合該界面活性劑，能夠提高對半導體表面之潤濕性，且進一步使塗佈液之起泡受到抑制，防止起因於氣泡所造成的印刷不良。

水性液中所用之界面活性劑大致可區分為非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑，其中任一種均能使用，但從帶入半導體中之金屬成分等少之觀點，較佳為非離子系界面活性劑。

該非離子系界面活性劑能夠使用習用者，具體而言，可舉例：氧乙烯-氧丙烯之嵌段共聚物、乙炔二醇衍生物等之烴系界面活性劑、或矽系界面活性劑、氟系界面活性劑等。

其中，於本發明之塗佈液中，在具優越之起泡抑制及消泡性之觀點，較佳使用烴系界面活性劑，特佳使用乙炔二醇衍生物。

該乙炔二醇衍生物，較佳使用下列式 (5) 所代表者。



上述通式 (5) 中之 R^{12} 、 R^{15} 係表示各自獨立為碳數 1 至 20 之烷基，尤佳為為碳數 1 至 5 者，特佳為使用碳數 3 至 5 者。另外， R^{13} 、 R^{14} 係表示各自獨立為碳數 1 至 3 之烷基，特佳使用甲基。還有， R^{12} 與 R^{15} 、及 R^{13} 與 R^{14} 可各自相同亦可不同，但較佳為各

自使用相同之構造者。

另外， n 、 m 係各自為碳數 0 至 30 之整數， $m+n$ 特佳為 1 至 10，尤佳為使用 1 至 5，特佳為使用 1 至 3 者。

該乙炔二醇衍生物具體而言，可舉例：2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇之氧乙烯加成物、5,8-二甲基-6-十二炔-5,8-二醇之氧乙烯加成物、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之氧乙烯加成物、4,7-二甲基-5-癸炔-4,7-二醇之氧乙烯加成物、2,3,6,7-四甲基-4-辛炔-3,6-二醇之氧乙烯加成物、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇之氧乙烯加成物、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇之氧乙烯加成物等。

此等之中，較佳為 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之氧乙烯加成物，較佳為使用氧乙烯之加成量 ($m+n$) 為 1 至 2 者。

為該乙炔二醇衍生物之界面活性劑的市售品可舉例：日信化學工業公司製之 Surfynol 系列等。

本發明之不純物擴散用塗佈液中所摻合的界面活性劑 (E) 的摻合量通常為塗佈液中之 0.1 至 10 重量%，尤佳為使用 0.3 至 8 重量%，特佳為使用 0.5 至 5 重量%之範圍。若該界面活性劑 (E) 的摻合量過少時，有抑制氣泡・消泡效果為不充分之情形；相反地，過少時，有變得無法從溶液分離而獲得均勻溶液之情形。

〔其他添加劑〕

在本發明之不純物擴散用塗佈液中，在改善網板印刷特性之目的下，可摻合各種無機微粒。

該無機粒子適合為膠體二氧化矽、非晶質二氧化矽、發煙二氧化矽等之二氧化矽類，其中，較佳為膠體二氧化矽。

該無機粒子的摻合量通常為塗佈液中之 0.5 至 20 重量%，尤佳為使用 1 至 10 重量%之範圍。

〔不純物擴散用塗佈液〕

在本發明之不純物擴散用塗佈液係含有上述 PVA 系樹脂 (A)、不純物 (B)、及水 (C) 者，視需要而再摻合醇類 (D)、界面活性劑 (E)、及其他添加劑而成者。

該不純物擴散用塗佈液，在 20°C 的黏度通常為 300 至 100,000

mPa·s，尤佳為 500 至 10,000 mPa·s，特佳為使用 700 至 6,000 mPa·s 之範圍。還有，該黏度係使用 B 型黏度計之測定者。

若該塗佈液的濃度及黏度過小時，將有變得難以安定地形成塗膜、或不純物擴散層中之磷或硼等的含量變得不足之情形；相反地，若濃度及黏度過大時，將有塗佈作業性降低、或變得容易引起網板印刷中之網篩的網目堵塞之傾向。

本發明之不純物擴散用塗佈液係藉由將上述 PVA 系樹脂 (A) 及不純物 (B) 溶解於水 (C) 中，並視需要將醇化合物 (D)、界面活性劑 (E)、無機微粒 (F) 等摻入其中而能夠調製。該調製法，可舉例：將 PVA 系樹脂 (A) 作成水溶液後，再將不純物 (B) 及其他添加劑摻入其中的方法；或預先混合 PVA 系樹脂 (A) 與不純物 (B)，再將其倒入水 (C) 中，一面攪拌一面加熱溶解後，摻合其他添加劑的方法等，但並不受此等方法所限定。

因此，因為所獲得的本發明之不純物擴散用塗佈液係具優越之保存安定性，能夠大量調製後保管或小量分裝而移送，又，亦能使用至途中而保存殘留液。

〔半導體〕

接著，針對使用本發明之不純物擴散用塗佈液所獲得的半導體而加以說明。

該半導體係藉由將本發明之不純物擴散用塗佈液塗佈於矽或鍺等之半導體基板上，歷經乾燥、煅燒、擴散之各步驟，在半導體基板中形成磷或硼等之擴散層所製造。

將不純物擴散用塗佈液塗佈於半導體基板上的方法能夠利用習知方法，具體而言，可舉例：網板印刷法、照相凹版印刷法、凸版印刷法、平版印刷法、旋轉塗佈法、逗點式刮刀塗佈法、模頭塗佈法、模頭唇型塗佈法等。其中，本發明之塗佈液係藉由用於網板印刷法而可獲得最大之效果，對於 4 吋以上之大型晶圓亦能獲得均一之塗佈膜。

對半導體基板上之塗佈液的塗佈量係根據基板之種類或半導體之用途、塗佈液中之不純物（磷化合物或硼化合物等）的含量、

與所欲之磷含量、硼含量等而異，通常為 1 至 100 g/m²，尤其在 1 至 50 g/m² 之範圍內所實施。

接著，在乾燥步驟中，從塗佈膜去除水等之揮發成分，其條件係即使適當設定的話即可，通常於 20 至 300°C、特佳於 100 至 200°C 之溫度條件下，利用 1 至 60 分鐘、特佳利用 5 至 30 分鐘之乾燥時間。針對乾燥方法並未予以特別限定，能夠利用熱風乾燥、紅外線加熱乾燥、真空乾燥等之習知方法。

還有，視需要亦能連續地實施塗佈步驟與乾燥步驟。

接著，在煅燒步驟（脫脂步驟）中，使用電爐等而去除塗佈膜中之大部分有機成分。該步驟的條件必須藉塗佈液之組成或塗佈膜之厚度而進行適當調節，通常為 300 至 1000°C、特佳於 400 至 800°C 之溫度條件下，在 1 至 120 分鐘、特佳在 5 至 60 分鐘之時間內予以實施。

再者，在擴散步驟，磷或硼等將擴散至半導體基板中，形成不純物擴散層，使用相同於煅燒步驟之電爐等，在 800 至 1400°C 之溫度條件下，以片狀或重疊數片之狀態下進行。

還有，以一步驟的方式來實施煅燒步驟與擴散步驟，或是在煅燒步驟進行擴散，可獲得所欲之電阻值之情形，亦能省略擴散步驟。

該半導體的表面電阻能夠藉由不純物的含量或擴散溫度、擴散時間等而進行控制，通常在 0.03 至 10000 $\Omega/\square$ 之範圍內，能夠獲得適合於用途目的之表面電阻者。

實施例

以下，舉例實施例而說明本發明，但只要本發明不超過其要旨，並不受實施例之記載所限定。

還有，只要無特別申明，例子中之「份」、「%」係意指重量基準。

製造例 1

〔PVA 系樹脂（A1）之製造〕

具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之反應容器中，進料乙

酸乙酯 1500 份、甲醇 800 份、3,4-二噁基-1-丁烯 240 份，倒入 0.05 莫耳%之偶氮二異丁腈（相對於進料之乙酸乙酯），一面攪拌一面在氮氣流下使溫度上升而開始聚合。在乙酸乙酯之聚合率成為 87%之時點，添加間二硝基苯而結束聚合，接著，藉由注入甲醇蒸氣的方法而將未反應之乙酸乙酯單體排放至系統外之後作成共聚物之甲醇溶液。

接著，進一步利用甲醇稀釋上述甲醇溶液，調整至濃度 40% 後進料至捏合機中，一面使溶液溫度保持於 40°C，一面將氫氧化鈉作成 2% 甲醇溶液，相對於共聚物中之乙酸乙酯構造單元及 3,4-二噁基-1-丁烯構造單元之合計量 1 莫耳而言，以成為 8 毫莫耳之比例添加後進行皂化。進行皂化之同時，皂化物亦析出，在成為粒狀之時點進行過濾，利用甲醇充分洗淨，在熱風乾燥機中乾燥，製作目的之 PVA 系樹脂 (A1)。

所獲得的 PVA 系樹脂 (A1) 之皂化度利用殘存乙酸乙酯與 3,4-二噁基-1-丁烯之水解所需之鹼消耗量而分析，結果為 99.8 莫耳%。又，平均聚合度依照 JIS K 6726 而進行分析，結果為 350。又，通式(1)所代表之 1,2-二醇構造單元的含有率藉 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz 質子 NMR、DMSO- d_6 溶液、內部標準物質：四甲基矽烷、50°C) 而從所測出的積分值計算，結果為 8 莫耳% (參閱表 1)。

製造例 2

[PVA 系樹脂 (A2) 之製造]

具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之反應容器中，進料乙酸乙酯 1500 份、甲醇 2100 份、3,4-二噁基-1-丁烯 180 份，倒入 0.06 莫耳%之偶氮二異丁腈（相對於進料之乙酸乙酯），一面攪拌一面在氮氣流下使溫度上升而開始聚合。在乙酸乙酯之聚合率成為 80%之時點，添加間二硝基苯而結束聚合，接著，藉由注入甲醇蒸氣的方法而將未反應之乙酸乙酯單體排放至系統外之後作成共聚物之甲醇溶液。

接著，進一步利用甲醇稀釋上述甲醇溶液，調整至濃度 35% 後進料至捏合機中，一面使溶液溫度保持於 35°C，一面將氫氧化

鈉作成 2% 甲醇溶液，相對於共聚物中之乙酸乙烯酯構造單元及 3,4-二醯氧基-1-丁烯構造單元之合計量 1 莫耳而言，以成為 8 毫莫耳之比例添加後進行皂化。進行皂化之同時，皂化物亦析出，在成為粒狀之時點進行過濾，利用甲醇充分洗淨，在熱風乾燥機中乾燥，製作目的之 PVA 系樹脂 (A2)。

所獲得的 PVA 系樹脂 (A2) 之皂化度利用殘存乙酸乙烯酯與 3,4-二醯氧基-1-丁烯之水解所需之鹼消耗量而分析，結果為 99.6 莫耳%。又，平均聚合度係依照 JIS K 6726 進行分析，結果為 470。又，通式(1)所代表之 1,2-二醇構造單元的含有率藉 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz 質子 NMR、DMSO- d_6 溶液、內部標準物質：四甲基矽烷、 50°C) 而從所測出的積分值計算，結果為 12 莫耳% (參閱表 1)。

製造例 3

[PVA 系樹脂 (A3) 之製造]

具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之反應容器中，進料乙酸乙烯酯 1000 份、甲醇 400 份、3,4-二醯氧基-1-丁烯 120 份，倒入 0.06 莫耳%之偶氮二異丁腈 (相對於進料之乙酸乙烯酯)，一面攪拌一面在氮氣流下使溫度上升而開始聚合。在乙酸乙烯酯之聚合率成為 80%之時點，添加間二硝基苯而結束聚合，接著，藉由注入甲醇蒸氣的方法而將未反應之乙酸乙烯酯單體排放至系統外之後作成共聚物之甲醇溶液。

接著，進一步利用甲醇稀釋上述甲醇溶液，調整至濃度 30% 後進料至捏合機中，一面使溶液溫度保持於 35°C ，一面將氫氧化鈉作成 2% 甲醇溶液，相對於共聚物中之乙酸乙烯酯構造單元及 3,4-二醯氧基-1-丁烯構造單元之合計量 1 莫耳而言，以成為 8 毫莫耳之比例添加後進行皂化。進行皂化之同時，皂化物亦將析出，在成為粒狀之時點進行過濾，利用甲醇充分洗淨，在熱風乾燥機中乾燥，製作目的之 PVA 系樹脂 (A3)。

所獲得的 PVA 系樹脂 (A3) 之皂化度利用殘存乙酸乙烯酯與 3,4-二醯氧基-1-丁烯之水解所需之鹼消耗量而分析，結果為 99.7 莫耳%。又，平均聚合度係依照 JIS K 6726 而進行分析，結果為

1200。又，通式(1)所代表之 1,2-二醇構造單元的含有率藉 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz 質子 NMR、DMSO- d_6 溶液、內部標準物質：四甲基矽烷、50°C) 而從所測出的積分值計算，結果為 6 莫耳% (參閱表 1)。

實施例 1

<磷擴散用塗佈液之製作>

將製造例 1 所獲得的 PVA 系樹脂 (A1) 17 g 加入超純水 (C) 40.5 g 中，一面加熱攪拌一面溶解而製作溶液 A。

又，將甘油 40 g 作為醇類 (D) 使用，並於其中添加當做界面活性劑 (E) 之乙炔二醇衍生物之 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之氧乙烯加成物 (通式 (1) 中， $m+n=1.3$) 1.5 g 而製作溶液 B。

於該溶液 A 中，添加作為磷化合物 (B) 之磷酸水溶液 (關東化學公司製、EL 用、磷酸 85 重量%、水 15 重量%) 1.2 g (純物質 1 g)，進一步添加溶液 B，攪拌後製作磷擴散用塗佈液。所獲得的塗佈液之黏度係如表 2 所示。

<對半導體基板之塗佈>

利用下列之印刷條件而在半導體基板 (多晶矽、156 mm 方形、200 μm 厚) 上進行網板印刷，利用刮刀而將塗佈液供應至板上之狀態下，放置一定時間 (5、15、30 分鐘) 後，再度進行印刷。目視觀察所獲得的印刷面之狀態，利用下列之評估條件而評估印刷性。將結果顯示於表 3。

(印刷條件)

印刷機	: New Long 精密工業公司製「LS-34GX」
刮墨刀	: New Long 精密工業公司製 NM 刮墨刀 (硬度: 60)
刮墨刀角度	: 80 度
刮刀	: New Long 精密工業公司製 NM 刮刀 (硬度: 60)
刮刀角度	: 86 度
印壓	: 0.2 MPa
網板	: 東京 Process Service 公司製

板尺寸	: 450 mm 方形
網種類	: V330
乳劑種類	: TN-1
乳劑厚度	: 10 μm
圖案	: L/S=80 至 220 μm 、每 20 $\mu\text{m}/\text{L}\times 3$ 30 mm 方形之實心圖案 (solid pattern) 2 處
印刷環境	: 23°C、60%RH

(評估條件)

○：全部圖案已被印刷出。

×：圖案中已確認缺陷。

<擴散>

上述，於熱風循環乾燥機中，於 150°C、將已網板印刷本發明之磷擴散用塗佈液之半導體基板乾燥 2 分鐘後，倒入 900°C 之蒙孚 (muffle) 爐中，維持 15 分鐘後取出，一面於 46% 氟化氫水溶液中使其搖動，一面洗淨而獲得於半導體基板中具有磷擴散層之半導體。

使用電阻測定器 (使用三菱 Analytech 公司製「Loresta」、PSP 探針) 而測定所獲得的半導體之 30 mm 方形圖案中心位置的表面電阻值。將結果顯示於表 3。

實施例 2

於實施例 1 中，除了將製造例 2 所獲得的 PVA 系樹脂 (A2) 作為 PVA 系樹脂 (A) 使用、如表 2 所示而設定各成分的摻含量以外，進行相同於實施例 1 之方式而製作磷擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的黏度顯示於表 2，將結果顯示於表 3。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 3。

比較例 1、2

於實施例 1 中，除了將未改質 PVA (a1) (聚合度 320、皂化度 98.3 莫耳%)、與未改質 PVA (a2) (聚合度 450、皂化度 87.5

莫耳%) 作為 PVA 系樹脂使用、如表 2 所示而設定各成分的摻含量以外，進行相同於實施例 1 之方式而製作磷擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的黏度顯示於表 2，將評估結果顯示於表 3。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 3。

實施例 3

於實施例 1 中，除了將製造例 3 所獲得的 PVA 系樹脂 (A3) 作為 PVA 系樹脂 (A) 使用、將五氧化二磷作為磷化合物 (B) 使用、將甲基卡必醇作為醇類 (D) 使用、不摻合界面活性劑 (E)、如表 2 所示而設定各成分的摻含量以外，進行相同於實施例 1 之方式而製作磷擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的黏度顯示於表 2，將評估結果顯示於表 3。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 3。

實施例 4

於實施例 1 中，除了將製造例 3 所獲得的 PVA 系樹脂 (A3) 作為 PVA 系樹脂 (A) 使用、不摻合醇類 (D) 與界面活性劑 (E)、如表 2 所示而設定各成分的摻含量以外，進行相同於實施例 1 之方式而製作磷擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的黏度顯示於表 2，將評估結果顯示於表 3。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 3。

[表 1]

	1,2-二醇構造單元含量(莫耳%)	聚合度	皂化度(莫耳%)
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
未改質 PVA (a1)	—	320	98.3
未改質 PVA (a2)	—	450	87.5

[表 2]

(g)

		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	實施例 3	實施例 4
PVA 系樹脂	PVA 系樹脂(A1)	17	—	—	—	—	—
	PVA 系樹脂(A2)	—	23	—	—	—	—
	PVA 系樹脂(A3)	—	—	—	—	17	10
	未改質 PVA (a1)	—	—	17	—	—	—
	未改質 PVA (a2)	—	—	—	17	—	—
磷化合物 (B)	磷酸	1	1	1	1	—	25
	五氧化二磷	—	—	—	—	7	—
水(C)		40.5	34.5	40.5	40.5	66	65
醇(D)	甘油	40	40	40	40	—	—
	甲基卡必醇	—	—	—	—	10	—
界面活性劑(E)		1.5	1.5	1.5	1.5	—	—
黏度(mPa · s)		870	5500	2560	7000	3920	700

[表 3]

		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	實施例 3	實施例 4
印刷性	初期	○	○	○	○	○	○
	5 分鐘後	○	○	×	×	○	○
	15 分鐘後	○	○	—	—	×	×
	30 分鐘後	○	○	—	—	—	—
表面電阻($\Omega/\square$)		60	60	50	35	50	30

本發明之磷擴散用塗佈液係於網板印刷中，即使放置一定時間後亦可獲得優異的印刷性。另一方面，於使用未改質 PVA 之比較例中，雖然初期之印刷性良好，若於放置後進行印刷時，發生圖案之缺陷。

又，使用本發明之磷擴散用塗佈液所獲得的半導體係其中任一種皆具有高的表面電阻值。

實施例 5

＜硼擴散用塗佈液之製作＞

將製造例 1 所獲得的 PVA 系樹脂 (A1) 18 g 加入超純水 (C) 44 g 中，一面加熱攪拌一面溶解而製作溶液 A。

又，將甘油 34 g 作為醇類 (D) 使用，於其中，添加當做界面活性劑(E)之為乙炔二醇衍生物之 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之氧乙烯加成物(通式(1)中， $m+n \div 1.3$) 1.8 g 而製作溶液 B。

於該溶液 A 中，添加作為硼化合物 (B) 之硼酸 2.2 g，進一步添加溶液 B，攪拌後製作硼擴散用塗佈液。所獲得的塗佈液之組成及黏度係如表 4 所示。

＜對半導體基板之塗佈＞

利用下列之印刷條件而在半導體基板（多晶矽、156 mm 方形、200 μm 厚）上進行網板印刷，利用刮刀而將塗佈液供應至板上之狀態下，放置一定時間（5、15 分鐘）後，再度進行印刷。目視觀察所獲得的印刷面之狀態，利用下列之評估條件而評估印刷性。將結果顯示於表 5。

（印刷條件）

印刷機	: New Long 精密工業公司製「LS-34GX」
刮墨刀	: New Long 精密工業公司製 NM 刮墨刀(硬度: 60)
刮墨刀角度	: 80 度
刮刀	: New Long 精密工業公司製 NM 刮刀 (硬度: 60)
刮刀角度	: 86 度
印壓	: 0.2 MPa
網板	: 東京 Process Service 公司製
板尺寸	: 450 mm 方形
網種類	: V330
乳劑種類	: TN-1
乳劑厚度	: 10 μm

圖案 : L/S=80 至 220 μm 、每 20 $\mu\text{m}/\text{L}\times 3$
30 mm 方形之實心圖案 2 處

印刷環境 : 23°C、60%RH

(評估條件)

○：全部圖案已被印刷出。

×：圖案中已確認缺陷。

<擴散>

上述，於熱風循環乾燥機中，於 150°C、將已網板印刷本發明之硼擴散用塗佈液之半導體基板乾燥 2 分鐘後，倒入 950°C 之蒙孚 (muffle) 爐中，維持 15 分鐘後取出，一面於 46% 氟化氫水溶液中使其搖動，一面洗淨而獲得於半導體基板中具有硼擴散層之半導體。

使用電阻測定器 (使用三菱 Analytech 公司製「Loresta」、PSP 探針) 而測定所獲得的半導體之 30 mm 方形圖案中心位置的表面電阻值。將結果顯示於表 5。

實施例 6

於實施例 5 中，除了使用 54 g 之超純水 (C)、將製造例 3 所獲得的 PVA 系樹脂 (A3) 作為 PVA 系樹脂 (A) 使用、將 35 g 之甲基卡必醇作為醇類 (D) 使用以外，進行相同於實施例 5 之方式而製作硼擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的組成與黏度顯示於表 4，將評估結果顯示於表 5。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 5。

比較例 3

於實施例 5 中，除了使用 47 g 之超純水 (C)、將 15 g 之未改質 PVA (a1) (聚合度 320、皂化度 98.3 莫耳%) 作為 PVA 系樹脂使用以外，進行相同於實施例 5 之方式而欲製作硼擴散用塗佈液，但於調製中已凝膠化。

比較例 4

於實施例 5 中，除了使用 47.4 g 之超純水 (C)、將 13.6 g 之

未改質 PVA (a2) (聚合度 450、皂化度 87.5 莫耳%) 作為 PVA 系樹脂使用、將 35 g 之甲基卡必醇作為醇類 (D) 使用以外，進行相同於實施例 5 之方式而製作硼擴散用塗佈液，同樣地進行評估。將該塗佈液的組成與黏度顯示於表 4，將評估結果顯示於表 5。

又，同樣地製作使用該塗佈液的半導體，同樣地進行評估。將結果顯示於表 5。

[表 4]

(g)

		實施例 5	實施例 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	—	—
	未改質 PVA (a1)	—	—	15	—
	未改質 PVA (a2)	—	—	—	13.6
硼酸(B)		2.2	2.2	2.2	2.2
水(C)		44	54	47	47.4
醇(D)	甘油	34	—	34	—
	甲基卡必醇	—	35	—	35
界面活性劑(E)		1.8	1.8	1.8	1.8
黏度(mPa · s)		1300	1200	凝膠化	2900

[表 5]

		實施例 5	實施例 6	比較例 3	比較例 4
印刷性	初期	○	○	—	○
	5 分鐘後	○	○	—	×
	15 分鐘後	○	×	—	—
表面電阻($\Omega/\square$)		50	60	—	50

於使用本發明之硼擴散用塗佈液之實施例中，在網板印刷中，即使放置一定時間後亦可獲得優異的印刷性。另一方面，於使用未改質 PVA 之比較例中，於高皂化度 PVA 時，塗佈液會凝膠

化，於部分皂化 PVA 時，雖可獲得塗佈液，但若於放置五分鐘後進行印刷時，則發生圖案之缺陷。

又，使用本發明之硼擴散用塗佈液所獲得的半導體中任一種皆為具有高的表面電阻值者。

還有，於上述實施例中已針對本發明中之具體形態而顯示，但上述實施例只不過是單純之例示，並非限定地所解釋者。還有，屬於申請專利範圍之同等範圍的變更全部為本發明之範圍內。

[產業上利用性]

本發明之不純物擴散用塗佈液係具優越之安定性，提供網板印刷之情形，由於能夠長時間之連續印刷，於半導體製造中為有用，尤其，於太陽能電池之圖案印刷時，由於長期間保持良好之印刷精確度，工業上極為有用。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

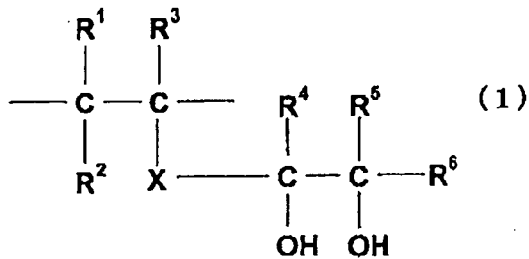
無

七、申請專利範圍：

1. 一種不純物擴散用塗佈液，其特徵為含有：

下列通式 (1) 所代表之具有 1,2-二醇構造單元之聚乙醇系樹脂 (A)、不純物 (B)、水 (C) 與醇類 (D)；

該醇類 (D) 的含量相對於塗佈液全部量為 30~70 重量%：



[式中， R^1 、 R^2 與 R^3 係各自獨立地表示氫原子或有機基， X 係表示單鍵或鍵結鏈， R^4 、 R^5 與 R^6 係各自獨立地表示氫原子或有機基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之不純物擴散用塗佈液，其中該不純物 (B) 係 13 族元素化合物與 15 族元素化合物至少其中之一。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之不純物擴散用塗佈液，其中，含有界面活性劑 (E)。

八、圖式：無