

(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
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/007263 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/225 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
H01L 21/228 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068178
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 2 日(02.07.2013)
- (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 2012-150208 2012 年 7 月 4 日(04.07.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 勝間 勝彦(KATSUMA Katsuhiko); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 青木 康浩(AOKI Yasuhiro); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 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, BN, 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, 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, PA, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING LIQUID FOR DOPANT DIFFUSION, METHOD FOR APPLYING SAME, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR USING SAME, AND SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称: ドーパント拡散用塗布液、およびその塗布方法、並びにそれを用いた半導体の製法、半導体

(57) Abstract: This coating liquid for dopant diffusion contains, as a dopant source, an acid that is selected from among phosphoric acids and boric acids and an organic amine salt of an organic amine compound (α) having 1-4 nitrogen atoms. Consequently, there can be provided: a coating liquid for dopant diffusion, which is capable of providing a semiconductor having a high surface resistivity; a method for applying the coating liquid for dopant diffusion; a method for producing a semiconductor using the coating liquid for dopant diffusion; and a semiconductor.

(57) 要約: リン酸類およびホウ酸類から選ばれた酸と、窒素原子数 1～4 の有機アミン化合物 (α) の有機アミン塩を、ドーパント源として含有するドーパント拡散用塗布液とする。このため、表面抵抗値の高い半導体を得られるドーパント拡散用塗布液、およびその塗布方法、並びにそれを用いた半導体の製法、半導体を提供することができる。



WO 2014/007263 A1

明 細 書

発明の名称：

ドーパント拡散用塗布液、およびその塗布方法、並びにそれを用いた半導体の製法、半導体

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板上にドーパント源の塗布層を形成するにあたり、基板への印刷に用いられるドーパント拡散用塗布液に関し、さらに詳しくは、表面抵抗値が低い半導体を得ることが可能なドーパント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ドーパント（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ドーパント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、スピンコート法が一般的であったが、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インチ以上の場合、スピンコート法では中心部と周縁部との塗布量の差が生じ、均一な塗布が困難であった。

そこで、大面積の基板に対し均一な塗布が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、水を主溶剤とするドーパント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）。

かかる特許文献１、および２に記載の塗布液は、主溶剤が水であることから、そのドーパント源としては水溶性の化合物である必要があり、*n*型半導体の製造に用いられるリン化合物としてはリン酸や五酸化二リン、*p*型半導体の製造に用いられるホウ素化合物としてはホウ酸が挙げられている。

[0004] また、太陽電池として用いられる半導体の場合、基板上にドーパント拡散

層のパターンを形成する必要があることから、容易に所望の領域のみに描画することが可能なインクジェット印刷法の適用が注目されており、かかる印刷法に適したドーパント拡散用塗布液も提案されている（例えば、特許文献3参照）。

かかる特許文献3に記載のドーパント拡散用塗布液は、インクジェット印刷に適した塗布液特性を得るために、炭素数が6以上のアルコールを全溶媒量の50重量%以上含むものであり、かかる溶媒との相溶性から、ドーパント源として好ましいものとしてリン酸、および五酸化ニリン、その他の例としてリン酸エステル類があげられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-53353号公報

特許文献2：特開2007-35719号公報

特許文献3：特開2011-187894号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1、2、および3記載のドーパント拡散用塗布液について検討を重ねた結果、これらを用いて得られる半導体は表面抵抗値が高くなる場合があり、まだまだ改良の余地があることが判明した。

そして、その原因について詳細に検討したところ、拡散処理後の基板表面のドーパント原子数が少なく、基板への拡散深度も浅いことから、基板上に印刷されたドーパント源が十分に拡散に用いられていないことがわかった。

[0007] すなわち本発明は、基板表面に印刷されたドーパントが効率的に基板中に拡散し、表面抵抗が低い半導体を得られるドーパント拡散用塗布液、およびその塗布方法、並びにそれを用いた半導体の製法、半導体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

[0008] 本発明は、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、リン酸類およびホウ酸類から選ばれた酸と、窒素原子数1～4の有機アミン化合物（ α ）との有機アミン塩を、ドーパント源として含有するドーパント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。

発明の効果

[0009] 本発明のドーパント拡散用塗布液は、これを用いることによって表面抵抗値の低い半導体が得られることから、工業的に極めて有用である。

これは、ドーパント源として用いた有機アミン塩が、リン酸やホウ酸のような酸、あるいはこれらの酸のアモニウム塩（金属塩は、本発明の用途に対しては不適）やエステル類と比較して揮発性が小さく、拡散処理時に基板表面から揮発することが少ないことから、ドーパントの歩留まりが向上し、さらにドーパントが効率的に基板中に拡散し、良好な拡散量が得られことによるものと推測される。

また、本発明において、上記（ α ）に示す有機アミン化合物の窒素原子数を1～4に規定していることから、その有機アミン塩の溶媒に対する均一溶解性を得ることができる。ひいては、ドーパント拡散用塗布液において有機アミン塩が均一に溶解している塗布液を得ることが可能であるため、インクジェット印刷に適用した場合にノズルが詰まりにくく安定した印刷を行うことができるという利点を有している。

[0010] さらに、本発明のドーパント拡散用塗布液は、ドーパント源として酸をそのまま使用しないことから、インクジェット印刷に適用した場合に、金属製ノズルを腐食させることがないという利点を有している。

また、本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられるドーパント源の場合、溶媒として水、あるいは水と有機溶媒との混合溶媒が好適に用いられ、これらの溶媒は揮発性が低いことから、スクリーン印刷、インクジェット印刷のいずれの印刷法においても、良好な印刷性を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012] 本発明のドーパント拡散用塗布液は、本発明の特定ドーパント源以外に、溶媒、および必要に応じてその他の添加剤などを構成成分として含有するものである。

これらについて順次説明する。

[0013] <ドーパント源>

まず、本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられるドーパント源について説明する。

本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられるドーパント源は、リン酸類およびホウ酸類から選ばれた酸と、窒素原子数 1～4 の有機アミン化合物 (α) との有機アミン塩である。

[0014] 本発明において、上記 (α) に示す有機アミン化合物の窒素原子数が 1～4 (好ましくは 1 または 2) であることにより、水やアルコール等の溶媒に対する均一溶解性を得ることができる。ひいては、ドーパント拡散用塗布液において有機アミン塩が均一に溶解している塗布液を得ることが可能であるため、特にインクジェット印刷に適用した場合にノズルが詰まりにくく安定した印刷を行うことができるという利点を有している。

[0015] 上記酸としては、所望する半導体のタイプによって適宜選択すればよく、n 型ドーパ層を形成する場合はリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸およびリン酸無水物である五酸化二リンなどのリン酸類が、p 型ドーパ層を形成する場合にはホウ酸、メタホウ酸、ボロン酸、過ホウ酸、次ホウ酸、およびホウ酸無水物である三酸化二ホウ素などのホウ酸類が用いられる。

[0016] これらの酸と組み合わせられる有機アミン化合物は、上記 (α) に示すように、窒素原子数 1～4 の有機アミン化合物が用いられる。好ましくは窒素原子数 1 または 2 の有機アミン化合物である。そして、上記 (α) に示す有機アミン化合物は、アンモニアの水素原子が炭化水素基で置換された化合物であり、かかる炭化水素基の種類や構造から、脂肪族アミン化合物、芳香族ア

ミン化合物、含窒素環状化合物などに大別される。また置換基の数によって、1級アミン化合物、2級アミン化合物、3級アミン化合物に大別される。また、含窒素環状化合物の場合には、含窒素脂肪族環状化合物と含窒素芳香族化合物に大別される。

[0017] かかる脂肪族アミン化合物の具体例としては、アリルアミン、メチルアミン、エチルアミン、2-アミノエタノール、イソブチルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ステアリルアミン、*n*-オクチルアミン、*sec*-オクチルアミン、*n*-アミルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、イソプロパノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、セチルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロデシルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロプロピルアミン、*n*-デシルアミン、1,4-ジアミノブタン、3,3-ジアミノジプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、*n*-ヘキシルアミン、イソアミルアミン、ラウリルアミン、2-メトキシエチルアミン、ネオペンチルアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラデシルアミン、エチレンジアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの1級アミン化合物、ジアリルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、ジ-*n*-デシルメチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、ジイソプロパノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジフェニルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、などの2級アミン化合物、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメチルアミンなどの3級アミン化合物を挙げることができる。

芳香族アミン化合物の具体例としては、アニリン、1-アミノナフタレン（1-ナフチルアミン）、ベンジルアミン、2-クロロベンジルアミン、クミルアミン、1-ナフチルアミン、などの1級アミン化合物、*N,N*-ジメチルアニリン、トリベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの3級アミン

1-メトキシメチルイミダゾール、1-(2-メトキシエチル)イミダゾール、1-(3-メトキシプロピル)イミダゾール、1-(4-メトキシブチ

ル) イミダゾール、1-(5-メトキシペンチル) イミダゾール、1-(6-メトキシヘキシル) イミダゾリウム、1-(7-メトキシヘプチル) イミダゾール、1-(8-メトキシオクチル) イミダゾール、1-エトキシメチルイミダゾール、1-(2-エトキシエチル) イミダゾリウム、1-(3-エトキシプロピル) イミダゾール、1-(4-エトキシブチル) イミダゾール、1-(5-エトキシペンチル) イミダゾール、1-(6-エトキシヘキシル) イミダゾール、1-プロポキシメチルイミダゾール、1-(2-プロポキシエチル) イミダゾール、1-(3-プロポキシプロピル) イミダゾール、1-(4-プロポキシブチル) イミダゾール、1-(5-プロポキシペンチル) イミダゾリウム、1-エトキシエトキシエチルイミダゾールなどのエーテル酸素を含むアルキル基で置換されたイミダゾール；

1-メチルチオメチルイミダゾール、1-(2-メチルチオエチル) イミダゾール、1-(3-メチルチオプロピル) イミダゾール、1-(4-メチルチオブチル) イミダゾリウム、1-エチルチオメチルイミダゾール、1-(2-エチルチオエチル) イミダゾリウム、1-(3-エチルチオプロピル) イミダゾール、1-(3-エチルチオブチル) イミダゾールなどのエーテル硫黄を含むアルキル基で置換されたイミダゾール；

1-シアノメチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル) イミダゾール、1-(3-シアノプロピル) イミダゾール、1-(4-シアノブチル) イミダゾール、1-ジシアノメチルイミダゾール、1-(2, 3-ジシアノエチル) イミダゾール、1-(2, 3-ジシアノプロピル) イミダゾールなどのシアノ基を含むアルキル基で置換されたイミダゾール等が挙げられる。

中でも、塩を形成する際のリン酸類、ホウ酸類との相溶性が高い点から低分子量のイミダゾール類が好ましく、特に無置換のイミダゾールまたは1-メチルイミダゾールが好ましい。

[0019] また、本発明に用いられる有機アミン化合物としては、炭素数が1～12のものが通常用いられ、特に2～10、殊に3～8であるものが好ましい。かかる炭素数が多すぎるとリン酸類、ホウ酸類との相溶性が低下する傾向が

あり、逆に少なすぎるとドーパント拡散時の揮発性が上がる傾向がある。

かかる有機アミン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせて用いても良い。

[0020] また、上記有機アミン化合物の分子量は、30～300の範囲であることが好ましく、より好ましくは50～250、特に好ましくは60～150である。かかる分子量が大きすぎても、また小さすぎても、溶媒への溶解性が落ちる傾向があるからである。

[0021] 本発明のドーパント拡散用塗布液においてドーパント源として用いられる有機アミン塩は、リン酸類またはホウ酸類と上述の有機アミン化合物との中和物であり、その製造法としては公知なものを用いることが可能であるが、通常、溶液中での中和反応が、反応の制御、および中和反応熱の除熱の点から好ましく用いられる。

水中で得られた本発明の有機アミン塩は、一旦、単離して用いることも可能であるが、中和反応溶媒と塗布液溶媒が共通する場合には、塗布液作成時に酸と有機アミンを配合、中和反応させ、そのまま単離せずに使用することが工業的にも有用な実施態様である。

[0022] 本発明のドーパント拡散用塗布液に用いるドーパント源（有機アミン塩）の溶媒に対する溶解度は、通常1 g / 100 g 溶媒以上であり、好ましくは3 g / 100 g 溶媒以上、より好ましくは5 g / 100 g 溶媒以上である。また、上限は通常80 g / 100 g 溶媒である。このようなドーパント源を用いることにより、本発明のドーパント拡散用塗布液を、特にインクジェット印刷に適用した場合にノズルが詰まりにくく安定した印刷を行うことができる。

[0023] 本発明のドーパント拡散用塗布液中のドーパント源（有機アミン塩）の含有量は、所望の拡散濃度に応じて適宜選定すれば良いが、通常0.1～30重量%であり、特に0.1～25重量%、殊に0.1～20重量%の範囲が好ましく用いられる。

かかるドーパント源の含有量が少なすぎると、拡散層中のドーパントの含

有量が少なくなり、十分な抵抗値が得られ難い傾向がある。

[0024] 〔溶媒〕

次に、本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられる溶媒について説明する。

本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられる溶剤としては、本発明のドーパント源、すなわちリン酸類、およびホウ酸類の有機アミン塩を分散または溶解するものであれば、特に限定されることなく用いることが可能である。好ましくは、リン酸類、およびホウ酸類の有機アミン塩を良好に溶解するものである。さらに、揮発性が小さく、安定性に優れ、後述する添加剤として用いられるPVA系樹脂に対する良溶媒でもある水を含むことが好ましい。特に、上記観点から、本発明のドーパント拡散用塗布液の溶媒が、水を通常10～90重量%、好ましくは20～80重量%、特に好ましくは30～70重量%の割合で含有することが好ましい。

かかる水としては、アルカリ金属や重金属などのコンタミネーション、および異物が少ないものが好ましく、通常全有機炭素（以下、TOCと表記することがある）が50ppb以下、好ましくは10ppb以下であり、電気抵抗率が通常16MΩ・cm以上、好ましくは17MΩ・cm以上、より好ましくは18MΩ・cm以上のものである。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。

[0025] 本発明のドーパント拡散用塗布液の溶媒としては、水のみであることも可能であるが、有機アミンの溶解性、基材への濡れ性、各種添加剤の溶解性、印刷後のレベリング性、流動安定性、揮発性などを調整するために、各種有機溶媒を併用することが好ましい。

かかる有機溶媒としては、水と混和性を有するものであれば使用可能であり、例えばケトン類やアルコール類を挙げることができ、特にアルコール類が好ましく用いられる。

かかるアルコール類の具体例としては、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；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；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；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ノエチルエーテル（１３６℃）、エチレングリコールモノ－*n*－ブチルエーテル（１７１℃）等の２価アルコールのモノアルキルエーテル；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℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（２４２℃）等の３価アルコールのモノアルキルエーテル；などの多価アルコールのモノアルキルエーテル等のアルコール誘導体を挙げることができる。

ケトン類としては、アセトン（５６℃）、メチルエチルケトン（７８℃）、メチルイソブチルケトン（１１６℃）、ジイソブチルケトン（１６３℃）、シクロヘキサノン（１５６℃）などが挙げられる。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。

[0026] 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℃以上である有機溶媒を用いることが好ましく、さらに１５０～３５０℃、特に１９０～３００℃のものが好ましく用いられる。

[0027] 本発明のドーパント拡散用塗布液は、水と有機溶媒との混合溶媒を用いることが好ましい。かかる水と有機溶媒との混合溶媒において、水とともに用いられる有機溶媒の配合量は、通常、水１００重量部に対して１０～２００重量部であり、特に２０～１５０重量部、殊に５０～１２０重量部の範囲が好ましく用いられる。

上記混合溶媒として好ましくは水とアルコール類との混合溶媒であり、特に好ましくは水と沸点が100℃以上のアルコール類との混合溶媒であり、殊に好ましくは水と多価アルコールおよび／または多価アルコールのモノアルキルエーテルとの混合溶媒である。

[0028] 〔界面活性剤〕

本発明のドーパント拡散用塗布液には、さらに、界面活性剤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。

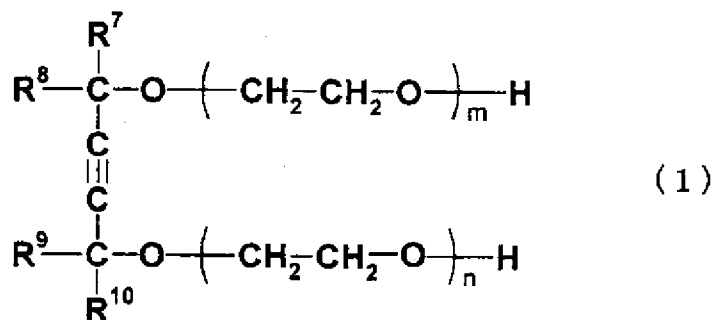
かかるノニオン系界面活性剤としては、公知のものを使用することが可能であり、具体的にはエチレンオキサイドープロピレンオキサイドのブロック共重合体、アセチレングリコール誘導体などの炭化水素系界面活性剤や、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを挙げることができる。

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。

[0029] かかるアセチレングリコール誘導体としては、下記式（1）で表されるものが好ましく用いられる。

[0030]

[化1]



[0031] 上記一般式(1)中の R^7 、 R^{10} 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^8 、 R^9 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^7 と R^{10} 、および R^8 と R^9 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。

[0032] 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。

[0033] 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、川崎ファインケミカル社製のアセチレノールシリーズなどを挙げることができる。

[0034] 本発明のドーパント拡散用塗布液に配合される界面活性剤の配合量は、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%である。かかる界面活性剤の配合量が少なすぎると、目的とする抑泡・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溶液の均一性が低下する傾向がある。

[0035] 〔無機微粒子〕

本発明のドーパント拡散用塗布液には、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%である。

[0036] 〔水溶性高分子〕

また、本発明のドーパント拡散用塗布液には各種高分子化合物を配合することができ、特に本発明の塗布液をスクリーン印刷に用いる場合には高分子化合物の配合により印刷性を向上させることが可能である。

かかる高分子化合物としては、塗布液類に用いられる公知のものを用いることが可能である。上述の通り、溶媒として水、あるいは水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合には、水溶性高分子が用いられる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂と略記する。）、アクリル系樹脂等が挙げられる。特にPVA系樹脂が好ましく用いられる。

以下、本発明のドーパント拡散用塗布液に用いられるPVA系樹脂について説明する。

[0037] PVA系樹脂は、一般的に酢酸ビニルを共重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものであり、ケン化度相当のビニルアルコール構造単位と酢酸ビニル構造単位から構成される。

本発明で用いられるPVA系樹脂の平均重合度（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、目的とする印刷性が得られ難い傾向があり、塗膜が薄膜となりドーパントの供給量が不足する場合がある。逆に大きすぎても目的とする印刷性が得られ難い傾向があり、印刷不良が発生しやすくなる傾向がある。

[0038] また、本発明で用いられるPVA系樹脂としては、通常、ケン化度（JIS K6726に準拠して測定）が50～100モル%のものをを用いることが可能である。

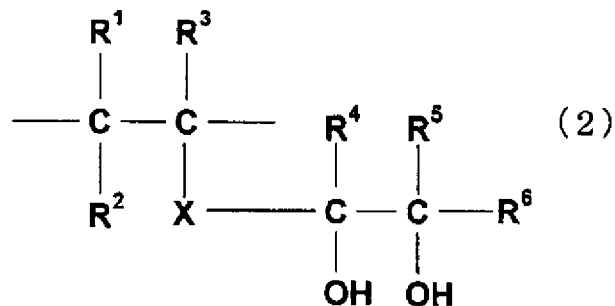
ただし、本発明の塗布液に、有機溶媒成分の多い水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、およびドーパント源の濃度が高い場合には、PVA系樹脂のケン化度が高いと、その溶解性が低下する場合があるので、そのような場合には、ケン化度が低いPVA系樹脂、あるいは各種置換基を有する変性PVA系樹脂を用いることが好ましい。

[0039] 例えば、本発明のPVA系樹脂として未変性のPVAを用いる場合には、ケン化度が50～90モル%のものが好ましく、さらに60～85モル%、特に70～80モル%のものが好ましい。

[0040] また、PVA系樹脂としては、公知の各種変性PVA系樹脂を用いることが可能である。中でも、下記一般式（2）で示される側鎖に1，2-ジオール構造を有する構造単位を有するPVA系樹脂が好ましく用いられる。

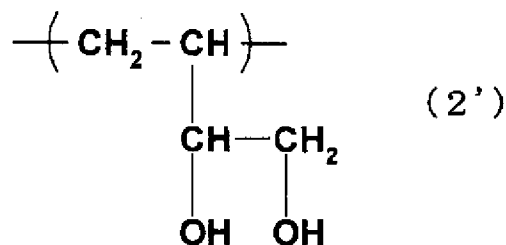
なお、一般式（2）における R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示すものである。

[0041] [化2]



[0042] 中でも、一般式（２）で表わされる１，２－ジオール構造単位中の $R^1 \sim R^3$ 、及び $R^4 \sim R^6$ がすべて水素原子であり、 X が単結合である、下記一般式（２'）で表わされる構造単位を有するＰＶＡ系樹脂が最も好ましい。

[0043] [化3]



[0044] 本発明において、かかる一般式（２）で表される構造単位を有する変性ＰＶＡ系樹脂を用いる場合、ケン化度が５０～１００モル％のものを用いることが可能であり、さらに６０～１００モル％、特に７０～１００モル％のものが好ましく用いられる。

これは、側鎖の１，２－ジオール構造によって、未変性ＰＶＡよりケン化度が高くても、塩の配合、および有機溶媒の配合による溶解性低下を抑制することができたことによるものである。

[0045] また、かかるＰＶＡ系樹脂に含まれる１，２－ジオール構造単位の含有量は、通常、１～３０モル％であり、さらに３～２０モル％、特に５～１０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、高ケン化度のものの場合、有機溶媒への溶解性が不十分になる場合があり、逆に高すぎると、乾燥効率が低下し、生産性が低下する傾向がある。

[0046] なお、PVA系樹脂中の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：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。

[0047] また、本発明で用いられるPVA系樹脂は、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、上述の未変性PVAどうし、未変性PVAと一般式（2）で示される構造単位を有するPVA系樹脂、ケン化度、重合度、変性度などが異なる一般式（2）で示される構造単位を有するPVA系樹脂どうし、未変性PVA、あるいは一般式（2）で示される構造単位を有するPVA系樹脂と他の変性PVA系樹脂、などの組み合わせを用いることができる。

[0048] 本発明のドーパント拡散用塗布液中の水溶性高分子の含有量は、通常1～40重量%であり、特に3～30重量%、殊に5～25重量%の範囲が好ましく用いられる。

かかる水溶性高分子脂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。

[0049] [ドーパント拡散用塗布液]

本発明のドーパント拡散用塗布液は、上述のリン酸類、またはホウ酸類の有機アミン塩をドーパント源として含有するものであり、溶媒、および必要に応じて各種添加剤を配合してなるものである。

[0050] かかるドーパント拡散用塗布液は、リン酸類、またはホウ酸類の有機アミ

ン塩を溶媒に溶解することによって得られる。かかる有機アミン塩は、市販のものを用いたり、予め上記の酸と有機アミンを中和反応させて合成したものを用いることができるが、上述の通り、有機アミン塩の製造を塗布液の溶媒中、好ましくは水中あるいは水性溶媒で行うことも可能である。

その場合には、両者を同時に溶媒中に投入する方法、酸を予め溶媒に溶解させておき、次いで有機アミンを添加する方法、逆に有機アミンを予め溶解させておき、次いで酸を添加する方法、のいずれを採用することも可能である。しかし、中和反応熱が発生するため、一方を配合しておき、他方を徐々に添加することが好ましい。なお、かかる添加時には、水やその他の溶媒にて希釈したものを用いることも、急激な反応を制御するために好ましい。

かかる中和反応においては、通常酸と有機アミンが過不足なく反応するように化学当量にて配合する。一方で、後述するように、ドーパント拡散用塗布液の20℃におけるpHが通常4～10となるように若干の酸あるいはアミンが過剰となるように配合することも可能である。

[0051] さらに、本発明のドーパント拡散用塗布液は、必要に応じて界面活性剤や無機微粒子、水溶性高分子などを配合することが可能であり、これらは上述の有機アミン塩の配合、あるいは形成の前後のいずれの段階で配合してもよい。

[0052] かくして得られた本発明のドーパント拡散用塗布液の粘度は、通常1～10000mPa・sであり、特に2～5000mPa・s、殊に3～3000mPa・sである。なお、かかる粘度はB型粘度計を用いた測定した20℃での値である。

かかるドーパント拡散用塗布液の粘度は、例えば上述の水溶性高分子の配合、および配合量によって調整することができる。

[0053] 特に、本発明の塗布液をスクリーン印刷に用いる場合には、通常100～10000mPa・s、特に200～5000mPa・sであるものが好ましく用いられる。

かかる塗布液の粘度が小さすぎるとスクリーン印刷による塗膜が安定して

形成されにくくなったり、拡散層中のドーパントの含有量が不十分になる場合があり、逆に粘度が大きすぎると、印刷性が低下したり、スクリーンメッシュの目詰まりが起きやすくなる傾向がある。

[0054] また、本発明の塗布液をインクジェット印刷に用いる場合には、通常 $1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特に $2 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるものが好ましく用いられる。

かかる塗布液の粘度が小さすぎると、印刷画像が滲みやすくなったり、拡散層中のドーパントの含有量が不十分になる場合があり、逆に粘度が大きすぎると、塗布液ノズルの目詰まりが起きやすくなる傾向がある。かかる粘度は、上記水溶性高分子および／または界面活性剤を配合する場合に大きくなる傾向があるため、特に本発明の塗布液をインクジェット印刷に用いる場合には、上記水溶性高分子および／または界面活性剤を含まないことで上記粘度に調整することが好ましい。

[0055] また、本発明のドーパント拡散用塗布液の 20°C における pH は、通常 $4 \sim 10$ であり、特に $4.5 \sim 9.5$ 、殊に $5 \sim 9$ であるものが好ましく用いられる。

かかる pH が高すぎても低すぎても、印刷機に用いられている各種金属材料を腐食させる場合があり、特に、インクジェット印刷に用いると、金属製ノズルを腐食させ、ノズル詰まりの原因となる場合がある。

なお、かかるドーパント拡散用塗布液の pH は、酸性化合物、またはアルカリ性化合物を塗布液に配合することで調整できるが、ドーパントとして用いる有機アミン塩を製造する際の酸と有機アミンの配合量によって調製することもできる。

[0056] さらに、本発明のドーパント拡散用塗布液をインクジェットに用いる場合の 20°C における表面張力は、通常 $10 \sim 80 \text{ mN/m}$ であり、特に $15 \sim 70 \text{ mN/m}$ 、殊に $20 \sim 60 \text{ mN/m}$ であるものが好ましく用いられる。

かかる表面張力が高すぎても低すぎても、インクジェット射出不良となる傾向がある。

[0057] [半導体]

次に、本発明のドーパント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、半導体基板上に本発明のドーパント拡散用塗布液を塗布（印刷）し、拡散工程によって半導体基板中にドーパントの拡散層を形成して製造される。

かかる半導体基板としては、公知のものを用いることができるが、通常はシリコンやゲルマニウムの単結晶、あるいは多結晶基板が用いられる。かかる基板の厚さとしては、所望の目的に応じて適宜選択すればよいが、通常、 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ のものが用いられる。また、続くドーパント拡散用塗布液による塗布に先立って、基板表面のダメージ層を酸やアルカリを用いたエッチングによって除去したり、プラズマ酸化、あるいは酸化膜のフッ酸除去などによって塗布液の濡れ性を制御したものをを用いることも可能である。

[0058] 半導体基板上にドーパント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、スプレー法、インクジェット印刷法、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やインクジェット印刷法に好適であり、大型ウェハに対する印刷濃度の均一性、および太陽電池用半導体の製造に必要なパターン形成の容易性からこれらの方法が好ましく用いられる。さらに、本発明のドーパント拡散用塗布液は、ドーパント源として酸をそのまま使用しないことから、インクジェット印刷に適用した場合に、金属製ノズルを腐食させることがないという利点も有している。ひいては、ドーパント拡散用塗布液において有機アミン塩が均一に溶解している塗布液を得ることが可能であるため、特にインクジェット印刷に適用した場合にノズルが詰まりにくく安定した印刷を行うことができるという利点を有している。

[0059] 半導体基板に塗布（印刷）される塗布液の量は、基板の種類や半導体の用

途、塗布液中のドーパントの含有量と所望の拡散量によって異なるが、通常、 $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であり、特に $0.05 \sim 50 \text{ g/m}^2$ で実施される。

[0060] かかる塗布によって表面にドーパント源層が形成された半導体基板は、拡散工程によってドーパント源層中のドーパントが半導体基板の表層部分に拡散されることにより、ドーパント拡散層を有するようになる。

上記拡散工程における拡散方法は、通常、熱拡散法であり、加熱方法・装置としては、公知のものをを用いることができ、例えば、レーザードーピング法、あるいは電気炉、チューブ炉、マッフル炉、ベルト炉などの熱拡散炉を挙げることができる。

拡散工程における温度条件としては、通常、 $700 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ で行われ、その時間としては、通常 $1 \sim 60$ 分、特に $5 \sim 30$ 分で行われる。また、かかる拡散工程は、窒素、アルゴン、あるいは窒素-酸素、アルゴン-酸素の混合雰囲気下で行われ、特に窒素-酸素混合雰囲気が好ましく、その場合の酸素の含有割合は全量に対して通常 $1 \sim 10$ 体積%であり、特に $1 \sim 3$ 体積%が好ましい。また、窒素のみの雰囲気で行われ、拡散途中または拡散終了後に酸素を投入してもよい。その場合の酸素は全量に対して通常 $1 \sim 100$ 体積%であり、特に $10 \sim 100$ 体積%が好ましい。

[0061] また、ドーパント拡散用塗布液を用いた塗布工程と、上記拡散工程の間に、必要に応じて塗布部に残存する揮発成分の除去を目的とする乾燥工程や、有機成分の除去を目的とする脱脂工程を設けることも可能である。

かかる乾燥工程の条件としては、通常、 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 、特に $50 \sim 200^\circ\text{C}$ での温度条件下、通常 $1 \sim 60$ 分、特に $5 \sim 30$ 分の乾燥時間が用いられる。乾燥方法については特に限定されず、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、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。

[0062] また脱脂工程では、電気炉等を用い、その条件は、通常、 $300 \sim 1000$

0℃、特に400～800℃の温度条件で、通常1～120分、特に5～60分の時間で実施される。

かかる脱脂工程は、上記乾燥工程と連続して実施することも可能であり、また、脱脂工程を拡散工程の初期工程として実施することも可能である。

上記の拡散工程、乾燥工程、脱脂工程等のような熱処理は、必要に応じて複数の工程を一度に行ったり、連続して行ったり、省略したりすることが可能である。すなわち、上記の拡散工程、乾燥工程、脱脂工程等のような熱処理は、必ずしも各工程を全て行う必要はない。

[0063] かくして得られた本発明のドーパント拡散層を有する半導体は、ドーパントが効率よく半導体基板中に拡散されているため、表面抵抗が小さい半導体を得ることができる。

かかるドーパント拡散層の表面抵抗の値は、目的とする用途、ドーパントの拡散量によって異なるが、通常、 $10 \sim 300 \Omega/\square$ であり、特に $15 \sim 200 \Omega/\square$ 、殊に $20 \sim 100 \Omega/\square$ であるものが好ましく用いられる。

また、基板中へのドーパントの拡散状態の指標として、ドーパントの拡散深度で評価することが可能であり、本発明のドーパント拡散層を有する半導体は、かかるドーパント拡散層の拡散深度が、通常、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、特に $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、殊に $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であるものを得ることが可能である。

同様に、半導体表面のドーパントの量で評価することも可能であり、本発明のドーパント拡散層を有する半導体は、かかるドーパント拡散層表面のドーパント量が、通常 $10^{18} \sim 10^{23} \text{ atoms}$ 、特に $10^{19} \sim 10^{22} \text{ atoms}$ のものである。

実施例

[0064] 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。

実施例において「超純水」とは、 $\text{TOC } 1.0 \text{ ppb}$ 以下、電気抵抗率が $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の水を意味する。

[0065] 実施例 1

<ドーパント拡散用塗布液の作製>

超純水 40 部に、メチルカルビトール 40 部、リン酸水溶液（関東化学社製、EL 用、リン酸 85%、水 15%）10 部を加え、常温で攪拌混合した後、これに 1-メチルイミダゾール 10 部を少量ずつ攪拌しながら加え、中和反応によるリン酸イミダゾール塩（リン酸 1-メチルイミダゾール塩）を含有するドーパント拡散用塗布液を得た。

得られたドーパント拡散用塗布液の 20°C における pH は 6、粘度は $6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 40 mN/m であった。

[0066] <半導体基板への印刷>

P 型単結晶シリコン（スペースエナジー社製）の表面をアルカリエッチングテクスチャ加工した後、5%フッ酸に 1 分間浸漬洗浄して得られた半導体基板（ 156 mm 角、 $200 \mu\text{m}$ 厚）の中央部に、インクジェット印刷機（マイクロジェット社製「Nanoprinter-1100」）、およびヘッドとして Dimatix 社製「SE-128」を用い、 23°C 、50%RH の環境下、下記条件、および下記パターンで上記実施例 1 のドーパント拡散用塗布液をインクジェット印刷し、ラインパターンを描画した。

[0067] （印刷条件）

ステージヒーター温度： 50°C

吐出電圧： 80 V

吐出周波数： 1000 Hz

吐出プロファイル： $2-5-2 \mu\text{s}$ （立ち上がり－吐出－停止）

使用ノズル：1 本

ノズルウエハ間距離： 4 mm

ドットピッチ： $100 \mu\text{m}$

吐出前捨て打ち： 1000 回

[0068] (描画パターン)

ウェハーの右下部を $(x, y) = (0 \text{ mm}, 0 \text{ mm})$ 、左上部を $(x, y) = (156 \text{ mm}, 156 \text{ mm})$ とする。

$(x, y) = (10 \text{ mm}, 10 \text{ mm})$ 地点から $(110 \text{ mm}, 10 \text{ mm})$ 地点まで描画し、次いで $(10 \text{ mm}, 12 \text{ mm})$ 地点から $(110 \text{ mm}, 12 \text{ mm})$ 地点まで描画、同様に y 方向に 2 mm ずつずらして合計 50 回描画し、幅 $100 \mu\text{m}$ 、長さ 100 mm のラインを 50 本描画した。

[0069] [印刷性の評価]

描画されたラインを目視観察したところ、滲みは見られなかった。

また、印刷の間、ノズルの吐出不良を起こすこともなかった。

[0070] <拡散>

実施例 1 のドーパント拡散用塗布液がインクジェット印刷によりパターン印刷された半導体基板を 700°C のチューブ炉に投入、 15 分かけて 875°C に昇温した後 10 分間その温度を保持し、さらに 40 分かけて 700°C に降温した。その間の窒素流量は 20 L/分 、酸素流量は 0.4 L/分 とした。

熱処理後、半導体基板を取り出し、 10% フッ化水素水溶液に浸漬、 3 分間静置後、超純水で 2 回洗浄し、半導体基板中にリンの拡散層を有する半導体を得た。

[0071] [表面抵抗値]

得られた半導体の表面抵抗値を、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。

[0072] [拡散状態の評価]

得られた半導体におけるリンの拡散状態を、二次イオン質量分析装置にて評価した結果、表面のリン元素濃度は $10^{21} \text{ atoms/cm}^2$ であり、ドーパ深さは $0.5 \mu\text{m}$ であった。

[0073] 実施例 2

実施例 1 における 1-メチルイミダゾールに代えてトリエチルアミンを用

い、ドーパント拡散用塗布液中の塩を、リン酸トリエチルアミン塩とした。それ以外は実施例 1 と同様にし、ドーパント拡散用塗布液を作製した。得られたドーパント拡散用塗布液の 20℃における pH は 7、粘度は 5 mPa・s、表面張力は 40 mN/m であった。

得られたドーパント拡散用塗布液を用い、実施例 1 と同様に基板にインクジェット印刷を行った。その描画ラインを目視観察したところ、滲みは見られず、印刷の間、ノズルの吐出不良を起こすこともなかった。

印刷後の半導体基板を実施例 1 と同様に拡散処理を行い、半導体を作製した。得られた半導体を実施例 1 と同様に評価した結果、表面のリン元素濃度は 1.0×10^{20} atoms/cm² であり、ドーパ深さは 0.3 μm であった。

[0074] 比較例 1

実施例 1 のドーパント拡散用塗布液における超純水の配合量を 30 重量部とし、イミダゾールを用いなかった。それ以外は実施例 1 と同様にし、ドーパント拡散用塗布液を作製した。得られたドーパント拡散用塗布液の 20℃における pH は 1、粘度は、5 mPa・s、表面張力は 40 mN/m であった。

得られたドーパント拡散用塗布液は強酸性であり、インクジェットノズルを傷める可能性が高いため、この塗布液を用いたインクジェット印刷はできなかった。

[0075] 比較例 2

実施例 1 における 1-メチルイミダゾールに代えてアンモニアを用い、ドーパント拡散用塗布液中の塩を、リン酸アンモニウム塩とした。それ以外は実施例 1 と同様にし、ドーパント拡散用塗布液を作製しようとしたところ、アンモニア添加後の攪拌中に溶液が白濁、リン酸アンモニウムが析出した。

よって、この塗布液を用いたインクジェット印刷はできなかった。

[0076] 比較例 3

実施例 1 におけるリン酸水溶液に代えてリン酸エステル（城北化学社製「JP-502」）20部を用いた。それ以外は実施例 1 と同様にし、ドーパ

ント拡散用塗布液を作製した。得られたドーパント拡散用塗布液の20℃におけるpHは6、粘度は4 mPa・s、表面張力は26 mN/mであった。

得られたドーパント拡散用塗布液を用い、実施例1と同様に基板にインクジェット印刷を行った。その描画ラインを目視観察したところ、滲みによってライン幅が広がり、良好な印刷結果が得られなかった。

[0077] 比較例4

実施例1における1-メチルイミダゾールに代えてメラミンを用い、ドーパント拡散用塗布液中の塩を、リン酸メラミン塩とした。それ以外は実施例1と同様にし、ドーパント拡散用塗布液を作製しようとしたところ、溶液が白濁し、不均一溶液となった。

よって、この塗布液を用いたインクジェット印刷はできなかった。

[0078] ここで、実施例1、2、比較例1～4の結果をまとめると、下記の表1に示すようになる。

[0079] [表1]

	ドーパント源	インクジェット印刷性	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	表面リン原子数 (atoms)	拡散深度 (μm)
実施例1	リン酸イミダゾール塩	良好	50	10^{21}	0.5
実施例2	リン酸トリエチルアミン塩	良好	100	10^{20}	0.3
比較例1	リン酸	— ^{a)}	—	—	—
比較例2	リン酸アンモニウム塩	— ^{b)}	—	—	—
比較例3	リン酸エステル	不良	—	—	—
比較例4	リン酸メラミン	— ^{c)}	—	—	—

a) 強酸性のため、インクジェット印刷不可

b) 不溶物析出のため、不均一溶液となり、インクジェット印刷不可

c) 不均一溶液となり、インクジェット印刷不可

[0080] 上記表1の結果より、実施例のリン酸有機アミン塩をドーパント源として含有するドーパント拡散用塗布液はインクジェット印刷性が良好であり、これから得られた半導体は、表面のドーパント原子数が多く、拡散深度も深いことから、ドーパントの拡散性が良好であった。

これに対し、比較例のように、ドーパント源としてリン酸やリン酸アンモ

ニウム塩を用いると、インクジェット印刷が可能な塗布液を得ることができず、また、リン酸エステルでは、良好な印刷結果が得られなかった。また、リン酸メラミンを用いると、不均一溶液となり、インクジェット印刷ができなかった。

[0081] 実施例 3

＜PVA系樹脂の製造＞

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。

[0082] 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 系樹脂を作製した。

[0083] 得られた PVA 系樹脂のケン化度は、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 (2') で表される 1,2-ジオール構造単位の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz プロトン NMR、 d_6 -DMSO 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。

[0084] ＜ドーパント拡散用塗布液の作製＞

超純水 36 部に、上記製造の PVA 系樹脂 22 部、および 1-メチルイミダゾール 2 部を加え、加熱攪拌しながら溶解し、さらにリン酸水溶液（関東化学社製、EL 用、リン酸 85 重量%、水 15 重量%）2 部（純分 1.7 部）を添加し、リン酸イミダゾール塩を含有する溶液 β 1 を作製した。

これに、アルコールとしてグリセリン 37 部、界面活性剤として 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、 $m+n \div 1.3$ 、日信化学工業社製「サーフィノール 420」）1 部を添加して溶液 β 2 を作製した。

かかる溶液 β 1 に溶液 β 2 を添加、攪拌してリン拡散用塗布液 β を作製した。得られたドーパント拡散用塗布液の 20℃における pH は 6、粘度は 1000 mPa・s であった。

[0085] <半導体基板への塗布>

P 型単結晶シリコン（スペースエナジー社製）の表面をアルカリエッチングテクスチャ加工した後、5%フッ酸に 1 分間浸漬洗浄して得られた半導体基板（156 mm 角、200 μ m 厚）に、スクリーン印刷機（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）、およびスクレッパー（ニューロング精密工業社製「NMスキージー」、硬度 60）を用い、23℃、50%RH の環境下、下記条件で上記ドーパント拡散用塗布液 β をスクリーン印刷し、パターンを形成した。

印刷されたパターンを目視観察したところ、良好な印刷画像が得られていた。

[0086] （印刷条件）

スキージー角：80 度

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：V 3 3 0

乳剤厚：5 μm

パターン：400 μm 幅、2 mmピッチ

塗布量（乾燥後）：10 mg

乾燥条件：150℃、10分s

[0087] <拡散>

上記のようにしてドーパント拡散用塗布液がスクリーン印刷された半導体基板を、実施例1と同様に拡散処理を施して半導体とし、実施例1と同様に評価した結果、表面のリン元素濃度は $1.0^{21} \text{ atoms/cm}^2$ であり、ドープ深さは0.5 μm であった。

[0088] 比較例5

実施例3における1-メチルイミダゾールに代えてアンモニアを用い、ドーパント拡散用塗布液中の塩を、リン酸アンモニウム塩とした。それ以外は実施例3と同様にし、ドーパント拡散用塗布液を作製した。得られたドーパント拡散用塗布液の20℃におけるpHは7、粘度は1000 mPa・sであった。

得られたドーパント拡散用塗布液を用い、実施例3と同様に基板にスクリーン印刷を行った。目視観察したところ、良好なパターンが印刷されていた。

印刷後の半導体基板を実施例3と同様に拡散処理を行い、半導体を作製し、同様に評価した結果、表面のリン元素濃度は $1.0^{18} \sim 1.0^{19} \text{ atoms/cm}^2$ であり、ドープ深さは0.1 μm であった。

[0089] ここで、実施例3、比較例5の結果をまとめると、下記の表2に示すようになる。

[0090]

[表2]

	ドーパント源	スクリーン 印刷性	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	表面リン原子数 (atoms)	拡散深度 (μm)
実施例 3	リン酸イミダゾール塩	良好	50	10^{20}	0.5
比較例 5	リン酸アンモニウム塩	良好	300	$10^{18}\sim 10^{19}$	0.1

[0091] 上記表2の結果より、実施例のリン酸有機アミン塩をドーパント源として含有するドーパント拡散用塗布液を用いて得られた半導体は、リン酸アンモニウム塩を用いたものと比較して表面のドーパント原子数が多く、拡散深度も深いことから、ドーパントの拡散性が良好であることがわかる。

[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。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明のドーパント拡散用塗布液を用いることによって表面抵抗値の高い半導体を得られることから、工業的に極めて有用である。

さらに、本発明のドーパント拡散用塗布液は、ドーパント源として酸を使用しないことから、インクジェット印刷に適用した場合に、金属製ノズルを腐食させることがないという利点を有している。

請求の範囲

- [請求項1] リン酸類およびホウ酸類から選ばれた酸と、窒素原子数 1 ～ 4 の有機アミン化合物 (α) との有機アミン塩を、ドーパント源として含有することを特徴とするドーパント拡散用塗布液。
- [請求項2] 有機アミン化合物 (α) が、脂肪族アミン化合物および含窒素環状化合物から選ばれた化合物である請求項 1 記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項3] 有機アミン化合物 (α) が、イミダゾール化合物である請求項 1 記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項4] 有機アミン化合物 (α) の分子量が、30 ～ 300 の範囲である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項5] 有機アミン塩の含有量が、0.1 ～ 30 重量% の範囲である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項6] 塗布液の pH が、4 ～ 10 の範囲である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項7] 塗布液の溶媒が、水を 10 ～ 90 重量% 含む請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項8] 沸点 100℃ 以上のアルコール類を含有する請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項9] ポリビニルアルコール系樹脂を含有する請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のドーパント拡散用塗布液。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の塗布液の、半導体基板上への塗布を、インクジェット印刷により行うことを特徴とするドーパント拡散用塗布液の塗布方法。
- [請求項11] ドーパント拡散層を有する半導体の製法であって、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の塗布液を半導体基板表面に塗布した後、熱処理を行い、上記塗布がなされた半導体基板の表層部分をドーパント拡散層にすることを特徴とする半導体の製法。

[請求項12] 請求項11記載の製法により得られる半導体であって、そのドーパント拡散層の表面抵抗値が $10 \sim 300 \Omega/\square$ の範囲であることを特徴とする半導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/225(2006.01) i, H01L21/228(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, H01L21/228, H01L31/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-514331 A (Honeywell International Inc.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraph [0013] & US 2010/0167511 A1 & EP 2370994 A & WO 2010/077801 A2 & CN 102334179 A	1-12
A	JP 2010-062334 A (Japan Vam & Poval Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2011-187894 A (Sharp Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraph [0037] (Family: none)	1-12

☒ 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
29 August, 2013 (29.08.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068178

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 2007-053353 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 01 March 2007 (01.03.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2007-035719 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/225 (2006.01)i, H01L21/228 (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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/225, H01L21/228, H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

JSTPlus (JDreamIII)

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
A	JP 2012-514331 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2012.06.21, 特許請求の範囲, 段落【0013】 & US 2010/0167511 A1 & EP 2370994 A & WO 2010/077801 A2 & CN 102334179 A	1 - 1 2
A	JP 2010-062334 A (日本酢ビ・ポパール株式会社) 2010.03.18, 全文, 全図 (フ ァミリーなし)	1 - 1 2

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

2 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

桑原 清

5 0

9 3 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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 2011-187894 A (シャープ株式会社) 2011.09.22, 段落【0037】 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2007-053353 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.03.01, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2007-035719 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.02.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 2