

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Mai 2011 (26.05.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/061029 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/065598
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
18. Oktober 2010 (18.10.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2009 053 805.4  
18. November 2009 (18.11.2009) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **STÜTZEL, Bernhard** [DE/DE]; Stargarder Straße 32, 45770 Marl (DE). **PATZ, Matthias** [DE/DE]; Lindhorststr. 34, 46240 Bottrop (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2011/061029 A2

(54) **Title:** SILICON LAYERS MADE OF POLYMER-MODIFIED LIQUID SILANE FORMULATIONS

(54) **Bezeichnung :** SILIZIUMSCHICHTEN AUS POLYMERMODIFIZIERTEN FLÜSSIGSILAN-FORMULIERUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a formulation containing at least one silane and at least one carbon polymer in a solvent, and to the production of a silicon layer on a substrate coated with such a formulation.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Formulierung, die zumindest ein Silan und zumindest ein Kohlenstoff-Polymer in einem Lösungsmittel enthält, sowie die Herstellung einer Siliziumschicht auf einem Substrat, das mit einer solchen Formulierung beschichtet wird.

### **Siliziumschichten aus polymermodifizierten Flüssigsilan-Formulierungen**

Die Erfindung betrifft eine Formulierung, die zumindest ein Silan und zumindest ein Kohlenstoff-Polymer umfasst, sowie die Herstellung einer Siliziumschicht auf einem Substrat, das mit einer solchen Formulierung beschichtet wird.

Die konventionelle Herstellung von Solarzellen besteht entweder in der Gegendotierung eines dotierten Halbleitersubstrates mittels Implantation bzw. Diffusion, der Abscheidung einer gegendotierten Halbleiterschicht auf einem dotierten Halbleitersubstrat mittels Epitaxie, oder in der Abscheidung von Halbleiterschichten verschiedener Dotierung aus der Gasphase im Vakuum. Die genannten Verfahren werden auch in Varianten angewendet.

Der Nachteil etablierter Verfahren ist der Aufwand, der aufgrund der notwendigen Vakuumtechnik, hoher Temperaturen und/oder aufwändig präparierter Substrate betrieben werden muss. Zur Vermeidung dieser Aufwendungen versucht man, halbleitende oder photovoltaisch aktive Schichten oder Schichtfolgen aus flüssigen Silanen herzustellen.

Die Abscheidung von Silanen aus ihrer flüssigen Phase kann mittels spin coater erfolgen. Die daraus erhaltenen Schichten können durch eine geeignete Temperaturbehandlung stabilisiert werden, so dass diese typischerweise eine Mischung von mikrokristallinen, nanokristallinen und amorphen Gefügen aufweisen. Solche mikrokristallinen, nanokristallinen und/oder amorphen Schichten werden an dieser Stelle und im Folgenden ‚*polymorph*‘ genannt. Eine genaue Unterscheidung und Festlegung der kristallinen Gefüge polymorpher Schichten ist in den meisten Fällen nicht gut möglich bzw. ist für die beabsichtigten Anwendungen von untergeordneter Bedeutung.

Wie man Siliciumschichten aus Silanen herstellt, ist dem Fachmann bekannt. So lehrt GB 2077710 die Herstellung von Polysilanen der allgemeinen Formel  $-(SiH_2)_n-$  mit  $n \geq 10$  durch gleichzeitige Reduktion und Polymerisation von  $SiH_2Cl_2$  mit Alkalimetallen. Solche höheren Silane werden als Precursoren für Siliziumschichten verwendet, z.B. für Solarzellen. Im Falle der Silane  $Si_nH_{2+2}$  mit kleineren Werten für  $n$ , nämlich  $n \leq 4$ ,

lehrt JP 7267621 die Herstellung von Siliciumschichten aus Filmen solcher Silane, die zuerst in der Kälte mit UV Licht bestrahlt und dann auf Temperaturen über 400 °C erhitzt werden. EP 1 284 306 offenbart, dass man aus cyclischen Silanen der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$ , und offenkettigen Silanen der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , jeweils mit  $3 \leq n \leq 10$ , auf ähnliche Weise Silicium-Filme herstellen kann. Diese Silane werden dabei teilweise oder in Gänze oligomerisiert, z.B. durch Erhitzen und/oder UV-Bestrahlung. Außerdem werden spezielle Phosphor-Verbindungen bzw. Bor-Verbindungen zugegeben, um eine n- bzw. p-Dotierung zu erreichen.

Die oben beschriebene Herstellung solcher Schichten und die Schichten selbst weisen erhebliche Mängel auf. So haben zum einen die flüssigen Silan-Verbindungen alleine oder in formulierter Lösung eine äußerst geringe Polarität. Diese führt dazu, dass die Spreitung eines Filmes aus solchen Formulierungen beim Beschichtungsvorgang schlecht ist und nach Beendigung der Scherung durch das Auftragungsaggregat die Filme sich zusammenziehen. Damit wird das Beschichtungsergebnis bereits im Nassfilm ganz oder teilweise rückgängig gemacht, und es resultieren unvollständig bedeckte Substrate, z.B. mit einer Leopardenfell-Struktur, bestehend aus bedeckten und unbedeckten Bereichen. Man kann durch Verringerung des Silangehaltes in der Formulierung und/oder durch höhere Scherung, z.B. hohe Drehzahl des Spin-Coaters, diesen Filmfehlern in geringem Umfang entgegenwirken. Doch führen solche Maßnahmen zu dünnen Filmen, und man kommt kaum über Filmdicken von 100 nm hinaus.

Eine gewisse Verbesserung der Filmbildung und eine Verringerung des Effektes, dass die Filme sich zusammenziehen, erreicht man auch durch die Oligomerisierung der flüssigen Silane bzw. durch Auflösung von Silan-Oligomeren in den Flüssigformulierungen. Diese Maßnahmen sind jedoch dadurch limitiert, dass oligomere Silane höherer Molmassen in den niedermolekularen Silanen und den dazu gesetzten Lösemitteln unlöslich sind und z.B. nach EP 1 284 306 nur etwa 10 Gewichtsprozent von Oligomeren in der Flüssigsilan-Formulierung löslich sind. Da die Silan-Oligomere eine geringe Polarität aufweisen und nicht sehr hochmolekular sein dürfen, um sich noch im niedermolekularen Silan zu lösen, kann man hierdurch nur geringe Verbesserungen erreichen. Deshalb bleibt die Tendenz zu unvollständig bedeckten Substraten erhalten.

Höhere Schichtdicken von 1 bis 3  $\mu\text{m}$  sind vor allem für die untere Schicht einer Solarzelle, der sogenannten Grundsicht, vorteilhaft. Dickere Schichten aus Flüssigsilanen werden durch höherviskose Formulierungen und/oder den Aufbau von Mehrfachsichten erreicht. Beim Aufbau von Mehrfachsichten durch mehrmaliges Beschichten bleibt das Problem der fehlerhaften Bedeckung des Substrats jedoch bestehen. Es besteht zwar eine gewisse Wahrscheinlichkeit, durch wiederholte Beschichtungsschritte zuvor unbedeckte Bereiche zu bedecken, doch weisen die dann erzielten Mehrfachsichten starke Dickenschwankungen auf. Außerdem sind diese infolge von Zufallsergebnissen solcher Verfahren nicht reproduzierbar.

Auf Silizium als Substrat sind Flüssigsilan basierte Siliziumschichten problemlos erzielbar. Es ist aber nach dem Stand der Technik nicht möglich, auf einem geeigneten Substrat eine erste zusammenhängende Siliciumschicht zu erzeugen, um die weiteren Schichten dann leichter aufbauen zu können. Es ist daher nicht möglich, Solarzellen auf Basis einer Abfolge von dünnen polymorphen Siliciumschichten, welche mittels spin-on-Abscheidung oder eines ähnlichen Verfahrens herzustellen. Es gelingt somit nicht, einen Schichtaufbau zu realisieren, der befähigt ist, genügend Sonnenlicht zu absorbieren.

Die oben geschilderte Verfahrensweise erlaubt es außerdem nicht, die Schicht mit einer Struktur zu versehen. Eine Strukturierung der Schicht ist wünschenswert, denn die Lichtabsorption lässt sich nicht nur durch die Schichtdicke selbst, sondern auch durch eine Strukturierung der Siliziumschichten erhöhen. Licht kann durch Kanten und Vertiefungen, die gleichbedeutend mit Brechungsindex-Kontrasten sind, vielfach gebrochen werden, was zu einer Verlängerung des Lichtweges in dem photovoltaisch aktiven Medium führt. Es steht also effektiv mehr Licht für den photovoltaischen Vorgang zur Verfügung. Strukturierungen können zwar in klassischen Wafer- oder CVD-Verfahren z.B. durch Aufrauungen der Schichtoberflächen mittels Ätzverfahren erreicht werden, sind jedoch an Flüssigsilan-basierten Siliziumschichten nicht einfach realisierbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Stand der Technik aus gespreiteten Flüssigsilanen

bislang keine Siliziumschichten erhalten werden, die das Substrat vollständig bedecken, strukturierbar sind wie die aus klassischen Wafer- oder CVD-Verfahren gewonnenen Schichten, und obendrein Dicken aufweisen, die für photovoltaische Anwendungen bereits dann brauchbar sind, wenn die Flüssigsilane nur einmalig auf das Substrat aufgebracht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Flüssigsilan-Formulierung zur Verfügung zu stellen, aus der auf verschiedenen Substraten polymorphe Siliziumschichten erhalten werden. Insbesondere soll die Siliziumschicht bereits nach einmaliger Auftragung der Flüssigsilan-Formulierung geschlossen, strukturier- und dotierbar sein.

Diese Aufgabe wird überraschend gelöst, indem man der Flüssigsilan-Formulierung eines oder mehrere hochmolekulare Kohlenstoff-Polymere zugibt, das sich mit dem darin enthaltenen Silan umsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Flüssigsilan-Formulierung, enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt

- (A) zumindest eines Silans,  
ausgewählt aus Silan der allgemeinen Formel
$$\text{Si}_n\text{R}_{2n+2} \text{ und/oder } \text{Si}_n\text{R}_{2n}, \text{ und}$$
- (B) zumindest eines hochmolekularen, mit der Komponente (A) mischbaren Kohlenstoff-Polymers in einem Anteil von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse Silizium in der Komponente (A).

Unter einem hochmolekularen Kohlenstoff-Polymer wird an dieser Stelle und im Folgenden ein Kohlenstoff-Polymer verstanden, das ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von größer als 5000 g/mol aufweist. Die Werte für  $M_w$  können bis 10.000.000 g/mol betragen. Eine obere Grenze ergibt sich aus der Mischbarkeit des Kohlenstoff-Polymers mit der Komponente (A) und der Natur des Kohlenstoff-Polymers.

Die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung hat den Vorteil, auf den im Stand der Technik für photovoltaische und/oder solartechnische Anwendungen üblichen Substraten eine bessere Spreitung zu zeigen, als bei konventionellen Formulierungen beobachtet wird.

Die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung hat auch den Vorteil, dass mit der Zugabe des oder der hochmolekularen Kohlenstoffpolymere bei der Beschichtung eines Substrates die eine Bildung einer zusammenhängenden und darüber hinaus strukturierter Schichten erreicht wird. Zusätzliche Strukturierungsschritte, die im Stand der Technik erforderlich sind, um photovoltaische Zellen mit brauchbarer Energieausbeute des eingestrahnten Sonnenlichtes zu erreichen, sind bei Anwendung der erfindungsgemäßen Formulierung überflüssig.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer Siliziumschicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte

- (a) Bereitstellung einer erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung ,
- (b) Aufbringen dieser Flüssigsilan-Formulierung auf das Substrat,
- (c) Eintragen von elektromagnetischer und/oder thermischer Energie, wobei das oder die hochmolekularen Kohlenstoff-Polymere zumindest teilweise in Monomere zersetzt und diese Monomere zumindest teilweise aus der Flüssigsilan-Formulierung ausgetrieben werden, und eine zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht erhalten wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Siliziumschichten erhalten, die im Vergleich zu den wesentlich aufwendigeren CVD- und PECVD-Verfahren bei vergleichbarer photovoltaischer bzw. solartechnischer Brauchbarkeit der Resultate eine vollständige Bedeckung der Substrate aufweisen, die man im Stand der Technik mit Beschichtungen auf Silan-Basis nicht oder nur sehr schwer erreichen kann.

Die erfindungsgemäße Formulierung zeigt eine verbesserte Applizierbarkeit bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bei der Durchführung dieses Verfahrens werden daher auch eine bessere Haftung der fertigen Siliziumschicht auf dem Substrat, sowie eine höhere Dicke der polymorphen Siliziumschicht erhalten.

Gegenstand ist daher ebenfalls eine Siliziumschicht, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird.

Die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung und das erfindungsgemäße Verfahren werden im Folgenden näher erläutert.

Die Komponente (A) der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung kann vorzugsweise ausgewählt sein aus  $3 \leq n \leq 1000$ , und/oder  $R = H$ , Halogen, Organyl, wobei der Rest R des Silans oder der Silane gleich oder ungleich ist.

In einer Variante der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung kann das Umsetzungsprodukt mindestens ein höheres Silan aufweisen mit der allgemeinen Formel  $Si_nH_{2n+2}$  mit  $3 \leq n \leq 10$ , bevorzugt  $4 \leq n \leq 8$ , und/oder  $Si_nH_{2n}$ , mit  $4 \leq n \leq 8$ , vorzugsweise mit  $n = 5$  oder  $6$ . Mittels UV-Bestrahlung oder Einbringen thermischer Energie in die erfindungsgemäße Formulierung können auch höhere Silane der vorgenannten Formeln mit  $n \geq 3$  erhalten werden. Auf diese Weise kann aus einer erfindungsgemäßen niedrigviskosen auf einfache Weise eine erfindungsgemäße höherviskose Flüssigsilan-Formulierung erhalten werden.

Falls Silane in der erfindungsgemäßen Formulierung mittels UV-Bestrahlung oder Einbringen thermischer Energie zu höheren Silanen umgesetzt sind, weisen diese Umsetzungsprodukte vorzugsweise Molmassen von 200 g/mol bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 5.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 500 bis 3.000 g/mol auf. Die Brauchbarkeit erfindungsgemäßer Flüssigsilan-Formulierungen mit solchen Umsetzungsprodukten ist aber begrenzt, denn, obwohl die Viskosität der Formulierung mit  $n$  steigt, tendieren höhere Silane dazu, aus der flüssigen Formulierung auszufallen. Solche Silane sind also nicht mehr löslich, und die Formulierung ist für die Beschichtung von Substraten nicht mehr einsetzbar. Anstelle der Beeinflussung der Viskosität über  $n$  kann jedoch ebenfalls mittels Komponente (B) die Viskosität über eine große Bandbreite gesteuert werden.

Werden Silane ausgewählt, die nicht flüssig sind, können diese in der erfindungsgemäßen Formulierung in einer weiteren Komponente (C), zumindest ein Lösungsmittel, gelöst sein, welches ausgewählt ist aus bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen. Das Lösungsmittel (C) kann dabei gleichzeitig zur Auflösung der Komponente (B) und der Löslichkeitsvermittlung zwischen Komponente (A) und (B) dienen.

Besonders bevorzugt können aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ganz besonders bevorzugt Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Toluol, Mesitylen, Cyclooctan ausgewählt sein. Ganz besonders bevorzugt ist Cyclooctan. Mit dem Anteil der Komponente (C) ist außerdem die Viskosität der beanspruchten Flüssigsilan-Formulierung einstellbar.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung, die mittels n und/oder dem Anteil der Komponente (B) und/oder (C) eingestellt ist, liegt vorzugsweise im Bereich von 200 bis 20.000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 10.000 mPas. Die erfindungsgemäße Formulierung kann solche Viskositäten aufweisen, wenn die Kohlenstoffpolymere Molekulargewichte von 5.000 g/mol bis 10.000.000 g/mol aufweisen, wobei nach der bekannten Abhängigkeit der Viskositätserhöhung mit steigenden Molekulargewicht die Menge des Zusatzes an Kohlenstoffpolymeren um so kleiner sein kann, je höher das Molekulargewicht dieses Polymeren ist.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Komponente (B) der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung ausgewählt ist aus Copolymeren und/oder linearen Polymeren mit –C-C-Bindungen, Ringen, Heteroatomen, und/oder Heterocyclen in der Hauptkette, oder einer Kombination dieser Polymere, wobei diese Polymere Untergruppen aufweisen, ausgewählt aus ungesättigten Polymeren, Polyacrylaten, Methacrylaten, Polyvinylen, Polyvinylketonen, Polyvinylether, Polystyrole, oder eine Mischung dieser Polymere und/oder Copolymere.

Bevorzugt sind Kohlenstoff-Polymere mit Molekulargewichten von 5.000 bis 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt mit Molekulargewichten von 20.000 bis 1.000.000 g/mol, da dies der Bereich technisch leicht zugänglicher Kohlenstoff-Polymere ist.

Besonders bevorzugt können Polymere ausgewählt sein, die sich bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Einbringen der zur Umsetzung des Silans oder der Silane notwendigen Energie weitgehend in Monomere und/oder leicht flüchtige Bruchstücke zersetzen, gleichbedeutend damit, dass deren Bruchstücke bei der thermischen Zersetzung möglichst vollständig, ebenso wie die eingesetzten Lösungsmittel, aus der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhaltenen Siliziumschicht entwichen sind.

Besonders bevorzugt kann (B) ausgewählt sein aus linearen Polymeren mit -C-C-Bindungen in der Hauptkette (Main-Chain Acyclic Carbon Polymers), mit den Untergruppen ungesättigte Polymere, z.B. Polybutadien, Polyisopren, gesättigte Polymere, z.B. Polyalkene, z.B. Polyisobuten, Polyacrylate, z.B. Polymethylacrylat, Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Polyisopropylmethacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyvinyle, z.B. Polyvinylacetat, Polyvinylketone und Polyvinylether, z.B. Polymethylvinylketon, Polystyrole, z.B. Polystyrol, Poly-Alphamethylstyrol.

Weiterhin bevorzugt kann (B) ausgewählt sein aus Polymeren mit Ringen in der Hauptkette (Main-Chain Carbocyclic Polymers), z.B. Poly-(1,4)-Phenylenmethylen, Polymeren mit Heteroatomen in der Hauptkette mit den Untergruppen, zum Beispiel Polyether, Poly(Oxyethylen), weiterhin Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, z.B. Poly(Oxycarbonyloxy-1,3-Phenylen), Polyanhydride, Polysulfide und Polysulfone, Polyamide, z.B. Nylon 6, Polysiloxane und/oder Polyurethane, des weiteren Polymere mit Heterocyclen in der Hauptkette, z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze.

Auch alle denkbaren Copolymeren, Mischungen von Polymeren und weitere Polymere, die in der Aufzählung nicht genannt sind, sind vorteilhaft, sofern sie hochmolekular und thermisch zersetzbar sind.

Eine diese Auswahl einschließende Auswahl Polymere, die in der erfindungsgemäßen Formulierung auswählbar ist, findet man zum Beispiel bei J. Brandrup und E. H. Immergut im POLYMER HANDBOOK, 3rd Edition 1989, Verlag John Wiley & Sons, auf den Seiten II 365 – II 386.

Die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung weist die Komponente (B) mit einem Anteil von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse Silizium in der Komponente (A), auf. Bevorzugt kann (B) in einem Anteil von 0,01 bis 10,0 Gew.-% vorhanden sein. Der Anteil an der Komponente (B) kann umso geringer sein, je höher ihr Molekulargewicht ist. Ganz besonders bevorzugte Zusammensetzungen ergeben sich aus möglichst starker Viskositätserhöhung bei gleichzeitig vollständiger Zersetzung des Polymeren bei der Silan-Umwandlung.

Die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung kann zumindest eine weitere Komponente (D) Dotierstoff enthalten. Bevorzugte Dotierstoffe sind Phosphor- bzw. Bor-Verbindungen, um in der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhaltenen Siliziumschicht eine n- bzw. p-Dotierung zu erzielen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Siliziumschicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte

- (a) Bereitstellung einer erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung ,
- (b) Aufbringen dieser Flüssigsilan-Formulierung auf das Substrat,
- (c) Eintragen von elektromagnetischer und/oder thermischer Energie, wobei das oder die hochmolekularen Kohlenstoff-Polymere zumindest teilweise in Monomere zersetzt und diese Monomere zumindest teilweise aus der Flüssigsilan-Formulierung ausgetrieben werden, und eine zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Vergleich zu den konventionellen Dünnschicht-Verfahren, zum Beispiel dem Chemical Vapor Deposition (CVD) und Plasma Enhanced CVD (PECVD) Verfahren, weniger aufwendig. Bei diesen Verfahren werden Silizium haltige Gase in Vakuum-Kammern zu Silizium zersetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt gänzlich ohne Vakuumtechnologie aus.

Wird im Schritt (a) eine erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung bereitgestellt, die oligomere Silane aufweist, so wird vorteilhaft im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens

ein nasser Film erhalten, der das Substrat vollständig bedeckt, ohne dass, wie im Stand der Technik erforderlich, nachgearbeitet oder mehrfach beschichtet oder das Substrat vor der Beschichtung aufwendig vorbereitet werden muss. Ein weiterer Vorteil, wenn die erfindungsgemäß bereitgestellte Formulierung oligomere Silane aufweist, ist, dass diese Silane nicht so leicht während der Durchführung des Schrittes (c) verdampfen. Außerdem werden Schichten erhalten, die das Substrat besser bedecken, gleichbedeutend damit, dass das Substrat bereits nach einmaliger Durchführung des beanspruchten Verfahrens eine vollständige Bedeckung mit polymorphem Silizium aufweist.

Es werden Silane bevorzugt, die vor Schritt (a) im Umsetzungsprodukt der erfindungsgemäßen Formulierung teilweise oder in Gänze oligomerisiert sind, wobei Molmassen von 200 g/mol bis 10.000 g/mol bevorzugt sind, besonders bevorzugt 500 g/mol bis 5.000 g/mol.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für alle Substrate der Halbleiterwafer-Technologie geeignet, auch für die Oberflächen von Metallen, Metall-Legierungen, Graphit, leitfähigen Kohlenstoff-Verbindungen aufweisenden Substraten oder sonstigen leitfähigen Objekten, z. B. Metallfitter in einer Kohlenstoff-Matrix, oder mit einem leitenden Material beschichtete Isolatoren wie beispielsweise Glas, Keramik, oder temperaturbeständige Kunststoffe. Im Fall der leitfähig beschichteten Isolatoren ist darauf zu achten, dass die spätere Bedeckung des Substrates mit der Siliziumschicht flächenmäßig nicht vollständig erfolgen darf, damit seitlich eine leitende Verbindung, z.B. zur Stromableitung bestehen bleibt.

Die Kohlenstoffpolymere der im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten Flüssigsilan-Formulierung können vorzugsweise ausgewählt sein aus Copolymeren und/oder linearen Polymeren mit –C-C-Bindungen, Ringen, Heteroatomen, und/oder Heterocyclen in der Hauptkette.

Es kann auch vorteilhaft sein, eine Kombination dieser Polymere auszuwählen, die Untergruppen aufweisen, ausgewählt aus gesättigten Polymeren, Polyacrylaten, Methacrylaten, Polyvinylen, Polyvinylketonen, Polyvinylether, Polystyrole, Copolymere dieser Untergruppen, oder eine Mischung dieser Polymere und/oder Copolymere.

Werden die oben genannten Polymere und/oder Copolymere ausgewählt, hat das Verfahren den Vorteil, dass sich diese Polymere und/oder Copolymere während der Durchführung des Schrittes (c) in leicht flüchtige Monomere zerlegen können, zum Beispiel durch Pyrolyse oder thermische Zersetzung. Die Monomere verdampfen größtenteils aus der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhaltenen Siliziumschicht und/oder werden durch den Energieeintrag ausgetrieben.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die über Depolymerisation oder sonstige dem Fachmann bekannte Zersetzung in leicht flüchtige Bruchstücke möglichst rückstandslos verschwinden. Die Rückstände an leicht flüchtigen Bruchstücken sind vorzugsweise kleiner als 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Schicht. Mögliche Rückstände an Feststoff, z.B.

Pyrolyserückstände beim Zersetzen des Polymeren, die vorwiegend aus Kohlenstoff bestehen, sind vorzugsweise kleiner als 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Schicht.

Besonders bevorzugt werden die elektronischen Eigenschaften nicht oder nur unwesentlich durch die Rückstände beeinträchtigt.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielte Verbesserung der Applizierbarkeit flüssiger oder in Lösungsmittel gelöster Silane, die Haftung der fertigen Siliziumschicht auf dem Substrat, der im Falle unterschiedlich dotierter Abschnitte im Halbleiter gewünschte Schichtaufbau und die Strukturierbarkeit bei der Beschichtung eines Substrats wird durch das oder die hochmolekularen Kohlenstoffpolymere erzielt.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können in der Flüssigsilan-Formulierung des Schrittes (a) als hochmolekulare Kohlenstoffpolymere Additionspolymere ungesättigter ethylenischer Monomere eingesetzt werden. Diese Polymere zerfallen leicht und hinterlassen hauptsächlich ihre Monomere als Bruchstücke. Ganz besonders bevorzugt einsetzbar sind Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Poly-Alphamethylstyrol, deren Copolymere, und/oder Gemische dieser Kohlenstoffpolymere. Außerordentlich bevorzugt sind Polymere, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, z.B. Polystyrol und Poly-Alphamethylstyrol und deren Copolymere.

Die im Schritt (a) mit der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung bereitgestellten Kohlenstoffpolymere sind vorzugsweise hochmolekular, um auch in kleiner Menge eine deutliche Viskositätserhöhung der Beschichtungsformulierung zu erzeugen. Bevorzugte Molekulargewichte liegen im Bereich von  $M_w = 5.000$  bis  $5.000.000$  g/mol, besonders bevorzugt von  $M_w = 20.000$  bis  $1.000.000$  g/mol.

Die Menge der mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Formulierung eingesetzten Kohlenstoffpolymere kann von 0,001 bis 15 Gew.-% betragen, bezogen auf den Anteil an reinem Silizium in dieser Formulierung. Bevorzugt beträgt die Menge eingesetzter Kohlenstoffpolymere von 0,01 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren Ausprägung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann anschließend an Schritt (a) Lösungsmittel, Dotierungsmittel, und/oder weitere Hilfsstoffe während und/oder nach Schritt (b) zugesetzt werden. Man kann z.B. Dotierstoffe durch polymere Dotierformulierungen einbringen, indem man solche Stoffe der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung zusetzt oder nach Schritt (b) den Schritt (c) bei geringem Energieeintrag, vorzugsweise  $200\text{ °C}$  im Falle thermischen Energieeintrags, unterbricht, abkühlt und dann solche Dotierformulierungen aufbringt, vorzugsweise via Spincoating, und den Energieeintrag dann bis zur Zersetzung der Kohlenstoff-Polymere fortsetzt. Geeignete Dotierformulierungen sind z.B. Phosphor- oder Bor-modifizierte Silan-Polymere oder Phosphor- oder Bor-modifizierte Kohlenstoff-Polymere. Der Anteil an Lösungsmittel, bezogen auf die Menge, die zu Beginn der Durchführung des Schrittes (c) auf das Substrat aufgebracht wurde, kann von 5 bis 93 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 75 Gew.-% betragen.

Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung auf das Substrat im Schritt (b) oder das Aufbringen flüssiger Stoffe oder Stoffgemische vor der Durchführung des Schrittes (c) kann auf dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Bevorzugt sind Aufgießen, spin-on-Abscheidung, Zerstäuben aus der Flüssigphase, Rakeln, und/oder rollcoating. Besonders bevorzugt kann das Aufbringen im Schritt (b) mittels spin-on-Abscheidung erfolgen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nach Durchführung des Schrittes (b) ein nasser Film erhalten, der an dieser Stelle und im Folgenden mit *Nassfilm* bezeichnet wird und der die

Oberfläche des Substrates vollständig bedeckt, auf welcher die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung aufgebracht wurde.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung, dass der nach Schritt (b) erhaltene Nassfilm das Substrat besser benetzt.

Während der Durchführung des Schrittes (c) pyrolisieren die Kohlenstoff-Polymere durch den Eintrag elektromagnetischer und/oder thermischer Energie größtenteils in Monomere und werden aus dem Nassfilm größtenteils ausgetrieben. Gleichzeitig werden im Schritt (c) das Silan oder die Silane zu Silizium umgesetzt. Diese Vorgänge wandeln den Nassfilm in eine zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht um.

Das Eintragen von elektromagnetischer und/oder thermischer Energie im Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Vorzugsweise kann das Substrat mit dem nach Schritt (b) erhaltenen Nassfilm auf eine Temperatur von 300 bis 1000 °C, vorzugsweise von 400 bis 950 °C erhitzt werden.

Nach Schritt (c) wird die zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht, die geringe Anteile an Kohlenstoff und/oder kohlenstoffreiche Pyrolyseprodukte aufweist, erhalten.

Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass der nach Schritt (c) erhaltene Film eine zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht und eine verbesserte Haftung auf dem Substrat aufweist.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die nach Schritt (c) erhaltene Siliziumschicht ohne Bestrahlung einer thermischen Behandlung zugeführt werden.

Während Schritt (c) und/oder nach diesem Schritt kann die thermische Energie mittels Heizplatten, Infrarot-Felder, Rohröfen, Muffelöfen, oder einer Kombination dieser Wärmequellen eingetragen werden. Besonders bevorzugt werden Temperaturen von 300 bis

1000 °C eingestellt. Weiterhin besonders bevorzugt wird unter Ausschluss von Luftsauerstoff und/oder Wasser thermische und/oder elektromagnetische Energie eingetragen.

Vorzugsweise kann die nach Schritt (c) erhaltene Siliziumschicht in einem weiteren Schritt (d) unter einem Formiergas auf eine Temperatur von 300 bis 1000 °C, besonders bevorzugt von 350 bis 800 °C, ganz besonders bevorzugt 400 bis 700 °C, erhitzt und anschließend abgekühlt werden. Solche Behandlungen können die Qualität der Siliziumschicht verbessern.

Es kann vorteilhaft sein, als Formiergas Wasserstoff, Stickstoff, Argon, oder ein Gemisch aus diesen Gasen, bevorzugt  $H_2/N_2$  und/oder  $H_2/Ar$  einzusetzen. Das bevorzugte Volumenverhältnis im Falle binärer Formiergasgemische kann von 5/95 bis 10/90 betragen.

Die Schritte (a) bis (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens können beliebig oft wiederholt, vorzugsweise bei jeder Wiederholung mit einem anderen oder keinem Dotierstoff- Gehalt der im Schritt (a) bereitgestellten Formulierung durchgeführt werden. Somit ist es möglich, auch mehrere Siliziumschichten mit besonders bevorzugt unterschiedlicher Dotierung auf einem Substrat zu erhalten.

Die Kohlenstoffpolymere der erfindungsgemäßen Flüssigsilan-Formulierung bewirken außer der Viskositätserhöhung der Formulierung überraschend auch eine Strukturierung der nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Siliziumschicht. Für eine solche Strukturierung sind demnach keine gesonderten technischen Schritte notwendig. Die kraterartigen Strukturen wirken aufgrund der mit den Kanten realisierten Brechungsindex Kontraste zwischen der kraterartigen Struktur und dem Siliziumschicht Volumen als Lichtsammler. Ein geeignetes Substrat vorausgesetzt, ist die erfindungsgemäße Siliziumschicht also unmittelbar nach dem letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens für photovoltaische Anwendungen nutzbar. An den kraterartigen Strukturen wird einfallendes Licht vielfach gestreut, und die Siliziumschicht bietet dem Licht daher mehr Oberfläche. Dies verbessert den photovoltaischen Effekt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine nach den erfindungsgemäße

Verfahren herstellbare Siliziumschicht, die kraterartige Strukturen aufweist, und geschlossen ist, falls die Siliziumschicht eine mittlere Dicke von größer oder gleich 10 nm aufweist.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Siliziumschicht eine Dicke von 20 nm bis 4 µm auf. Unter einer *kraterartigen Struktur* wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine überwiegend kreis- und/oder ellipsenförmige Vertiefung verstanden, die nicht bis auf die Oberfläche des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrates reicht. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Siliziumschicht kraterartige Strukturen mit Durchmessern von 0,5 bis 5 µm auf.

Für die Herstellung beispielsweise einer Solarzelle braucht man zumindest einen pn-Übergang. Dies kann man mit 2 Schichten erreichen, wobei eine erfindungsgemäße Siliziumschicht eine n-, und die andere eine p-Dotierung aufweist. Mehrere erfindungsgemäße Siliziumschichten sind ebenfalls erhältlich, besonders bevorzugt Siliziumschichten, von denen zumindest eine Siliziumschicht undotiert ist (i-Si-Schicht).

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein lichtempfindliches Element, das zumindest eine erfindungsgemäße Siliziumschicht aufweist, und ein elektronisches Bauteil, das das erfindungsgemäße lichtempfindliche Element aufweist.

Bevorzugte elektronische Bauteile sind photovoltaisches Elemente, Solarzellen, Tandemsolarzellen, Photodioden, Supressordioden, lichtempfindliche Transistoren, Varistoren, Thyristoren, elektronische oder mechatronische Schaltungen oder Solarzellen aufweisende Anordnungen, elektronische Geräte, z.B. Steuermechatroniken von Solarkraftwerken.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen erläutert.

### **Vergleichsbeispiel 1.**

In einer Glove-Box mit einer Argon-Atmosphäre, die eine Sauerstoffkonzentration unter 0,5 ppm und einen Wassergehalt von höchstens 0,5 ppm aufwies, wurden 5 g Cyclopentasilan im offenen Gefäß mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 254 nm und einer Leistung von 15 Watt im

Abstand von 6 cm während einer Zeitdauer von 15 min bestrahlt. Dabei wurde das dünnflüssige Silan dickflüssiger.

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde unter Zuhilfenahme einer Polystyrol-Eichkurve das gewichtsmittlere Molekulargewicht des höhermolekularen Anteils zu  $M_w=2400$  g/mol bestimmt.

Außerdem enthielt das Gemisch noch Reste von monomerem Cyclopentasilan. Das Gemisch wurde mit Toluol so verdünnt, dass die Mischung aus einem Gew.-Teil Silan und 3 Gew.-Teilen Toluol besteht und mit Hilfe eines Spincoaters auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe  $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$  aufgebracht. Anschließend wurde mit Hilfe einer Heizplatte die Schicht auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  für die Dauer von 2 min erhitzt. Es entstand eine dunkle Silicium-Schicht, die das Glasplättchen infolge eines Zurückziehens der nach dem Spincoating erhaltenen Nassschicht nur zu etwa 70 % bedeckte.

Diese Schicht wurde in einem Ofen unter Inertgas bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  während 30 min nachgetempert. Die Schichtdicke, gemessen mit einem Profilmeter, KLA Tencor, Gerätetyp P15 der Firma KLA-Tencor Corporation, Film and Surface Technology, 160 Rio Robles, San Jose, California USA 951 34, betrug 190 nm. Der spezifische ohmsche Widerstand wurde mittels 4-Punkt-Methode mit einem Keithley 2400 Source Meter gemessen und lag oberhalb  $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ .

### **Vergleichsbeispiel 2.**

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass der durch UV-Bestrahlung hergestellten Mischung aus oligomerem und monomerem Cyclopentasilan beim Verdünnen zusammen mit dem Toluol ein Co-Oligomerisat von Phenylphosphin und Cyclopentasilan mit dem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w=2200$  g/mol als Dotiermittel zugegeben wurde.

Die so erhaltene flüssige Formulierung wurde anschließend mit Hilfe eines Spincoaters auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe  $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$  aufgebracht und die somit erhaltene Nassschicht auf dem Quarzplättchen mit Hilfe einer Heizplatte auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Es entstand eine dunkle Siliziumschicht, die das Plättchen zu etwa 60 % bedeckte. An den Rändern und in

der Mitte wies das Plättchen unbedeckte Flecken auf, die als Folge eines Zurückziehens der Nassschicht nach dem Coating entstanden.

Die dunkle Siliziumschicht wurde in einem Ofen unter Inertgas bei 950 °C 30 min nachgetempert. Die Schichtdicke und der spezifische ohmsche Widerstand dieser Schicht wurden wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen. Die Dicke betrug 180 nm, und der spezifische ohmsche Widerstand 25  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

### **Vergleichsbeispiel 3.**

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass der durch UV-Bestrahlung hergestellten Mischung aus oligomerem und monomerem Cyclopentasilan beim Verdünnen zusammen mit dem Toluol ein Co-Oligomerisat von Dekaboran-14 und Cyclopentasilan mit dem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w=2500 \text{ g/mol}$  als Dotiermittel zugegeben wurde.

Die Lösung wurde anschließend mit Hilfe eines Spincoaters auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe 2,5 cm · 2,5 cm aufgebracht und mit Hilfe einer Heizplatte die Schicht auf 500 °C erhitzt. Es entstand eine dunkle Siliziumschicht, die das Glasplättchen zu etwa 60 % bedeckte. An den Rändern und in der Mitte wies das Plättchen unbedeckte Flecken auf, die als Folge des Zurückziehens der Nassschicht nach dem Coating entstanden.

Die Siliziumschicht wurde in einem Ofen unter Inertgas bei 950 °C während 30 min nachgetempert.

Die Dicke und der spezifische ohmsche Widerstand der Siliziumschicht wurden wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen. Die Schicht war 140 nm dick und wies einen spezifischen ohmschen Widerstand von 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  auf.

Die Untersuchung im Raster-Elektronenmikroskop (REM) zeigte, dass die das Substrat teilweise bedeckende Schicht vorwiegend glatt war und in den Randzonen Risse aufwies. Die REM-Aufnahme ist in **Abb.1** dargestellt.

Anhand der REM-Aufnahme einer Bruchkante, die in **Abb. 2** gezeigt ist, fand man eine Dicke der Siliziumschicht von 200 nm, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der o. g. Profilometer-Messung übereinstimmte. Als Profilometer wurde ein Gerät KLA Tencor, Gerätetyp P15 der Firma KLA-Tencor Corporation, Film and Surface Technology, 160 Rio Robles, San Jose, California USA 951 34, eingesetzt.

### **Beispiel 1, undotierte Schicht.**

In einer Glove-Box mit einer Argon-Atmosphäre wurde die unter Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Herstellung einer Mischung aus oligomerem und monomerem Cyclopentasilan durch UV-Bestrahlung wiederholt. Der oligomere Anteil hatte dabei ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 2500 g/mol, gemessen mittels GPC.

Die Mischung wurde mit zunächst mit Toluol so verdünnt, dass die Mischung aus einem Gew.-Teil Silan und 2 Gew.-Teilen Toluol erhalten wurde. Danach wurde 1 Gew.-Teil einer Lösung von 0,25 g Polystyrol in 5 g Toluol zugefügt, so dass die Mischung nunmehr 1 Gew.-Teil Silan, 2,95 Gew.-Teile Toluol und 0,05 Gew.-Teile Polystyrol aufwies. Das Polystyrol war ein Handelsprodukt der Firma Ineos Nova mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w=180.000$  g/mol, das vor Verwendung durch Umfällung in Toluol/Methanol nachgereinigt wurde.

Mit Hilfe eines Spincoaters wurde die erfindungsgemäße Flüssigsilan-Formulierung auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe 2,5 cm · 2,5 cm aufgebracht. Es wurde kein Zurückziehen der Nassschicht nach dem Coating-Prozess beobachtet. Anschließend wurde mit Hilfe einer Heizplatte die Schicht auf 500 °C erhitzt. Es entstand eine dunkle Siliziumschicht, die das Glasplättchen zu 100 % bedeckte.

Die somit erhaltene erfindungsgemäße Schicht wurde in einem Ofen unter Inertgas bei 950 °C während 30 min nachgetempert. Die Dicke der nunmehr erhaltenen Schicht wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen und betrug 280 nm.

Der *spezifische ohmsche Widerstand* wurde mit einem Hewlett Packard P 4156A Analyzer gemessen und lag oberhalb  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ .

### **Beispiel 2, n-dotierte Schicht.**

Das Beispiel 1 wurde durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass beim Schritt der Toluol-Verdünnung des Gemisches aus dem Oligomerisat des Cyclopentasilans, monomerem Cyclopentasilans und Polystyrol ein Co-Oligomerisat aus Phenylphosphin und Cyclopentasilan mit dem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w=2200 \text{ g/mol}$  als Dotiermittel zugegeben wurde.

Mit Hilfe eines Spincoaters wurde diese erfindungsgemäße Formulierung auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe  $2,5 \text{ cm} \cdot 2,5 \text{ cm}$  aufgebracht. Der dann erhaltene Nassfilm wurde anschließend mit Hilfe einer Heizplatte auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Es entstand eine dunkle Siliziumschicht. Diese Schicht wurde anschließend in einem Ofen unter Inertgas bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  während 30 min nachgetempert.

Die Dicke der nunmehr erhaltenen Schicht wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen und betrug 350 nm.

Der spezifische ohmsche Widerstand dieser Schicht wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen und betrug  $11 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Die Untersuchung im Raster-Elektronenmikroskop (REM) zeigte, dass die erfindungsgemäße Siliziumschicht geschlossen war und eine kraterartige Strukturierung mit typischen Durchmessern von 0,5 bis  $5 \mu\text{m}$  aufwies, gezeigt in **Abb. 3**. Die Strukturierung war annähernd gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, gleichbedeutend damit, dass die erfindungsgemäße Siliziumschicht keine glatten Oberflächen aufwies.

Aus der REM-Aufnahme einer Bruchkante, gezeigt in **Abb. 4**, ergab sich eine Schichtdicke von 380 nm, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der o. g. Profilometer-Messung übereinstimmte. Infolge der Strukturierung ergab die Messung mittels Profilometer einen

mittleren Messwert. Bei der Erstellung der REM Aufnahme wurde eine dicke Stelle ausgesucht und nicht die Tiefung einer kraterartigen Struktur, wo die Siliziumschicht dünner war.

Die Aufnahme der Bruchkante zeigt weiterhin, dass die flachen kraterartigen Vertiefungen weder Löcher, noch Risse in der erfindungsgemäßen Siliziumschicht waren, sondern die erfindungsgemäße Siliziumschicht das Substrat vollständig bedeckte.

### **Beispiel 3, p-dotierte Schicht.**

Das Beispiel 1 wurde durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass bei der Toluol-Verdünnung des Gemischs aus dem Oligomerisat des Cyclopentasilans und des monomeren Cyclopentasilans ein Co-Oligomerisat aus Dekaboran-14 und Cyclopentasilan mit dem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w=2500$  g/mol als Dotiermittel zugegeben wurde.

Mit Hilfe eines Spincoaters wurde diese erfindungsgemäße Formulierung auf ein vorgereinigtes Quarzplättchen der Größe  $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$  aufgebracht. Das Substrat und der nunmehr erhaltene Nassfilm wurden anschließend mit Hilfe einer Heizplatte auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Man erhielt eine dunkle Siliziumschicht. Die erfindungsgemäße Siliziumschicht wurde anschließend in einem Ofen unter Inertgas bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  während 30 min nachgetempert.

Die Dicke der nunmehr erhaltenen Schicht wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen und betrug 260 nm.

Der spezifische ohmsche Widerstand dieser Schicht wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessen und betrug  $0,1\ \Omega\cdot\text{cm}$ .

Die Untersuchung im Raster-Elektronenmikroskop (REM) zeigte, dass die erfindungsgemäße Siliziumschicht geschlossen war und eine kraterartige Strukturierung mit typischen Durchmessern von  $0,5$  bis  $5\ \mu\text{m}$  aufwies, gezeigt in **Abb. 5**. Die Strukturierung war annähernd gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, gleichbedeutend damit, dass die erfindungsgemäße Siliziumschicht keine glatten Oberflächen aufwies.

Bei einer REM-Aufnahme einer Bruchkante, gezeigt in **Abb. 6**, fand man eine Schichtdicke von 250 nm, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der o. g. Profilometer-Messung übereinstimmte.

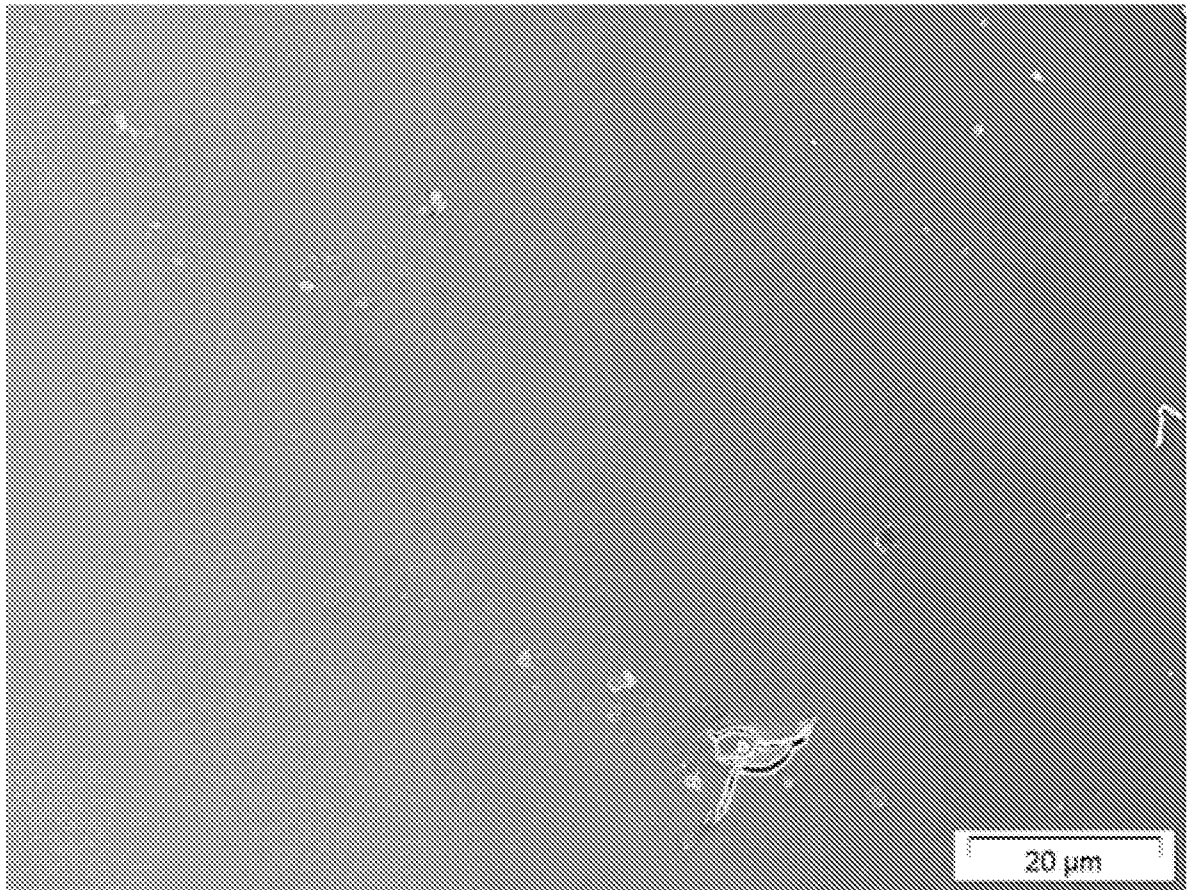
Die Aufnahme der Bruchkante zeigt weiterhin, dass die flachen kraterartigen Vertiefungen weder Löcher, noch Risse in der erfindungsgemäßen Siliziumschicht waren, sondern diese Siliziumschicht das Substrat vollständig bedeckte.

**Patentansprüche:**

1. Flüssigsilan-Formulierung,  
enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt  
(A) zumindest eines Silans,  
ausgewählt aus Silan der allgemeinen Formel  
$$\text{Si}_n\text{R}_{2n+2} \text{ und/oder } \text{Si}_n\text{R}_{2n}, \text{ und}$$
  
(B) zumindest eines hochmolekularen, mit der Komponente (A) mischbaren  
Kohlenstoff-Polymers in einem Anteil von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die  
Masse Silizium in der Komponente (A).
  
2. Flüssigsilan-Formulierung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Formulierung  
(C) zumindest ein Lösungsmittel  
aufweist, ausgewählt aus bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen.
  
3. Flüssigsilan-Formulierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Komponente (A) ausgewählt ist aus  
$$3 \leq n \leq 1000, \text{ und/oder}$$
  
$$\text{R} = \text{H}, \text{ Halogen}, \text{ Organyl}, \text{ wobei}$$
  
der Rest R des Silans oder der Silane gleich oder ungleich ist.
  
4. Flüssigsilan-Formulierung nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ausgewählt ist aus  
Copolymeren und/oder linearen Polymeren mit –C–C–Bindungen, Ringen, Heteroatomen,  
und/oder Heterocyclen in der Hauptkette, oder einer Kombination dieser Polymere, wobei  
diese Polymere Untergruppen aufweisen,  
ausgewählt aus gesättigten Polymeren, Polyacrylaten, Methacrylaten, Polyvinylen,  
Polyvinylketonen, Polyvinylether, Polystyrole, oder eine Mischung dieser Polymere.

5. Flüssigsilan-Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung zumindest eine weitere Komponente (D) Dotierstoff enthält.
6. Flüssigsilan-Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend eine Viskosität von 10 bis 20.000 mPas.
7. Verfahren zur Herstellung einer Siliziumschicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte
  - (a) Bereitstellung einer Flüssigsilan-Formulierung nach einem der Ansprüche 1 – 6,
  - (b) Aufbringen dieser Flüssigsilan-Formulierung auf das Substrat,
  - (c) Eintragen von elektromagnetischer und/oder thermischer Energie, wobei das oder die hochmolekularen Kohlenstoff-Polymere zumindest teilweise in Monomere zersetzt und diese Monomere zumindest teilweise aus der Flüssigsilan-Formulierung ausgetrieben werden, und eine zumindest teilweise polymorphe Siliziumschicht erhalten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt (c) erhaltene Siliziumschicht in einem weiteren Schritt
  - (d) auf eine Temperatur von 300 bis 1000 °C erhitzt und anschließend abgekühlt wird.
9. Siliziumschicht, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8.
10. Siliziumschicht nach Anspruch 9, die kraterartige Strukturen aufweist, und geschlossen ist, falls die Siliziumschicht eine mittlere Dicke von größer oder gleich 10 nm aufweist.
11. Lichtempfindliches Element, zumindest eine Siliziumschicht nach einem der Ansprüche 9 oder 10 aufweisend.
12. Elektronisches Bauteil, ein lichtempfindliches Element nach Anspruch 11 aufweisend.

Abbildung 1 (Stand der Technik)

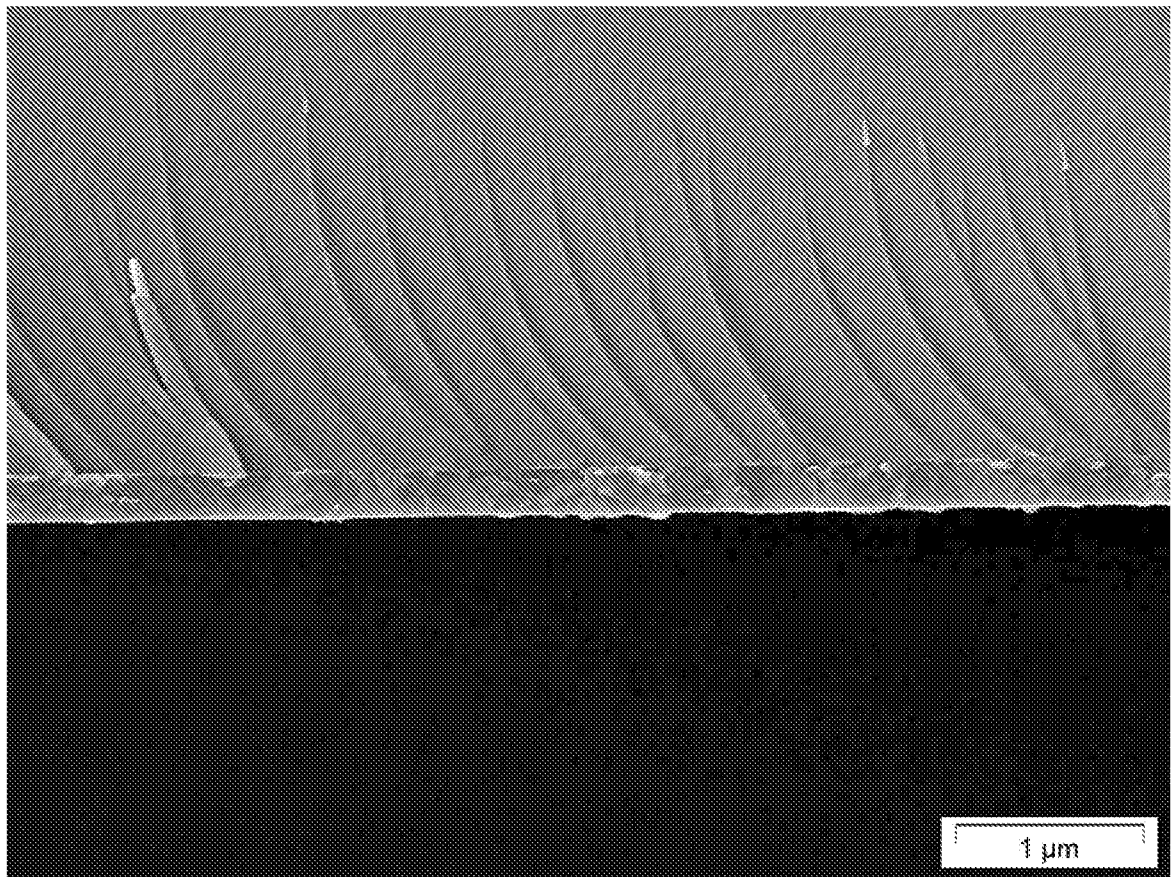


5

10

15

Abbildung 2 (Stand der Technik)

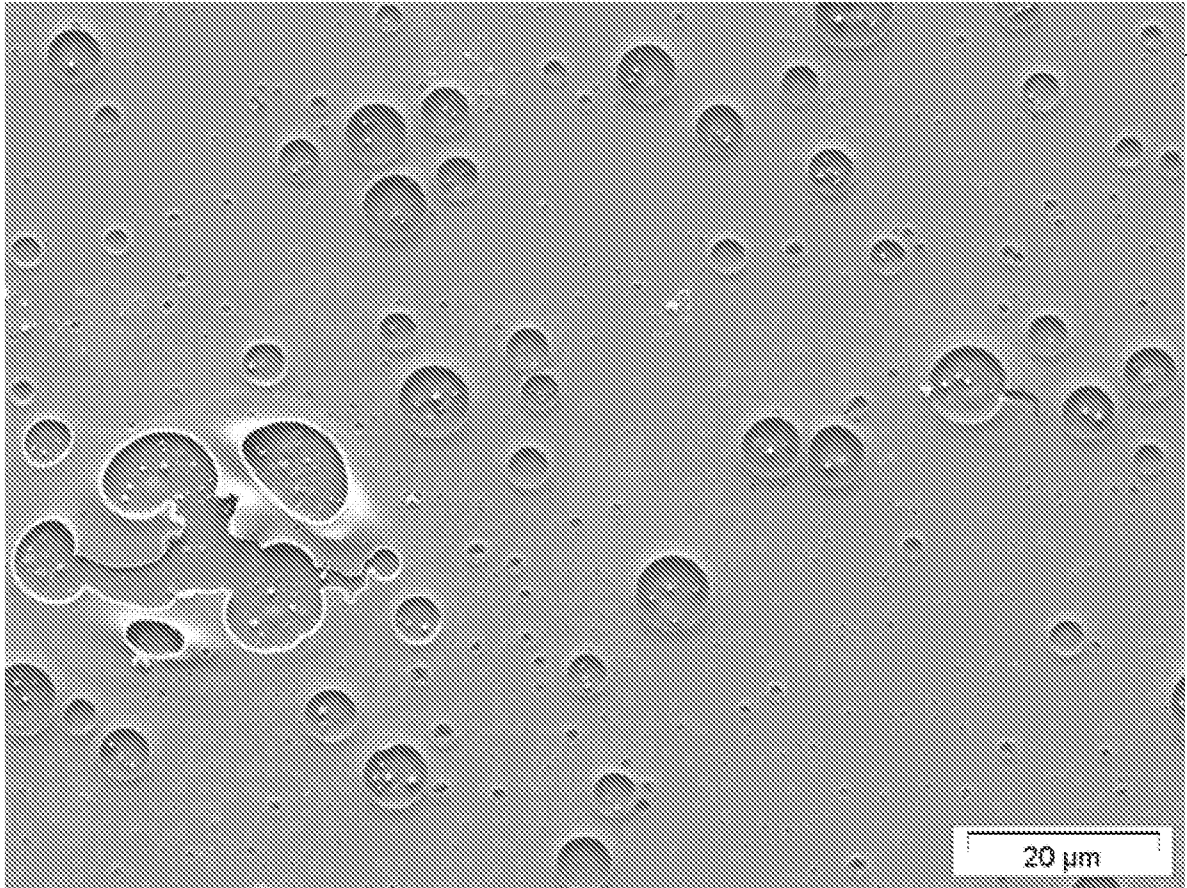


5

10

15

Abbildung 3

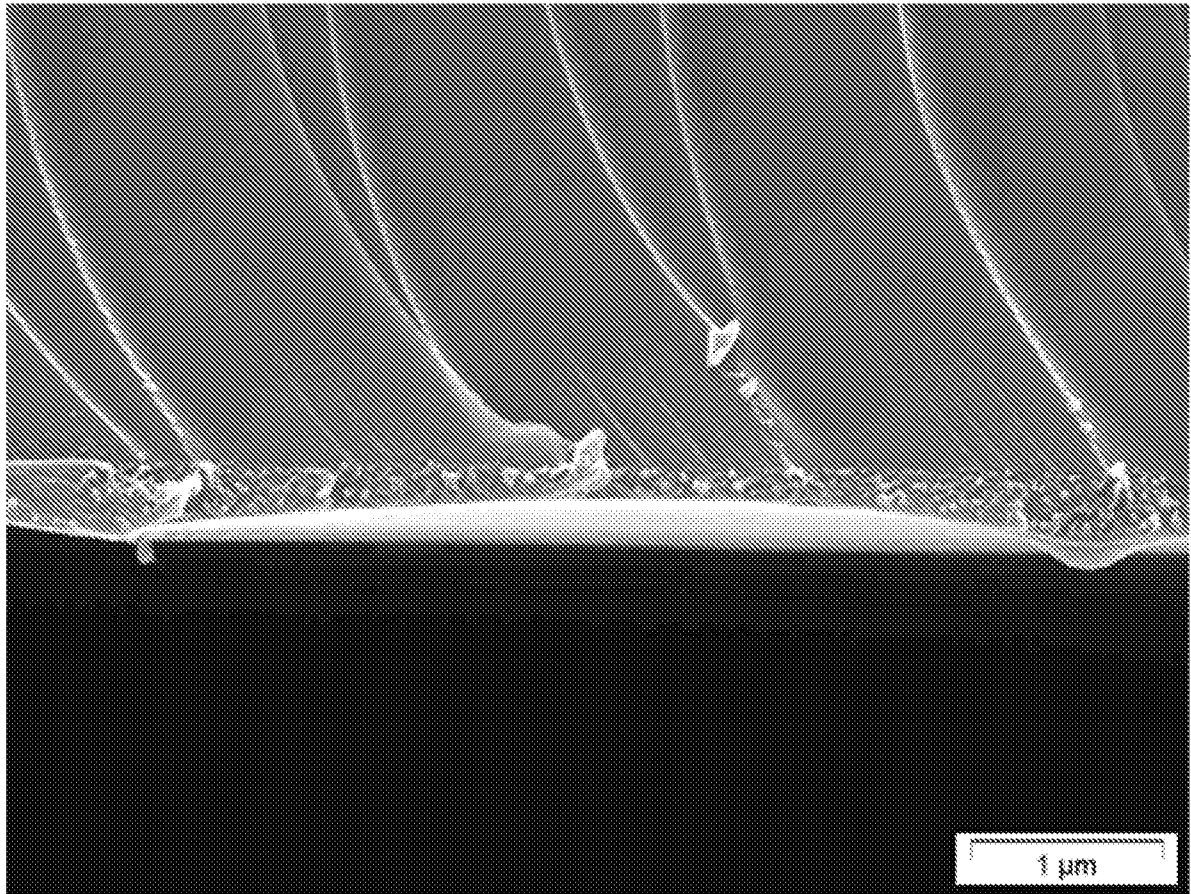


5

10

15

Abbildung 4

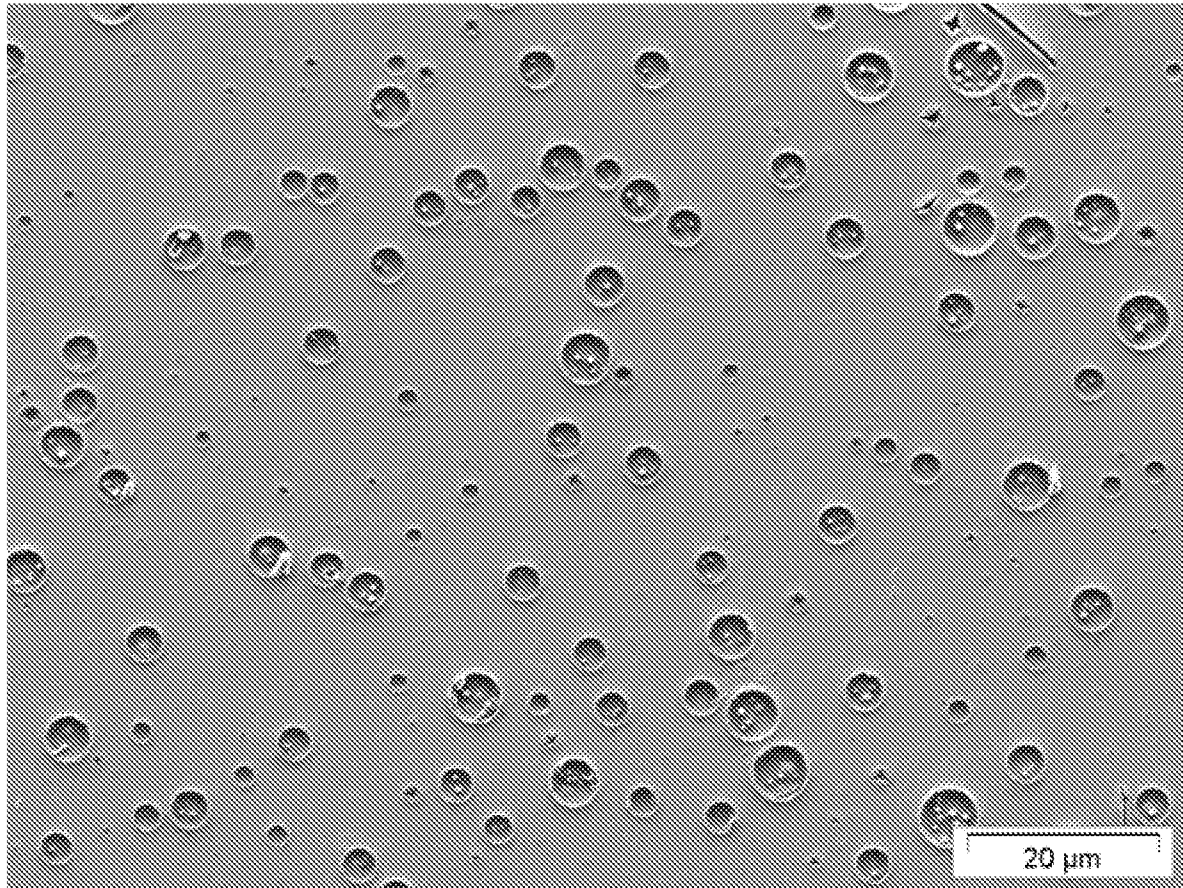


5

10

15

Abbildung 5



5

10

15

Abbildung 6

