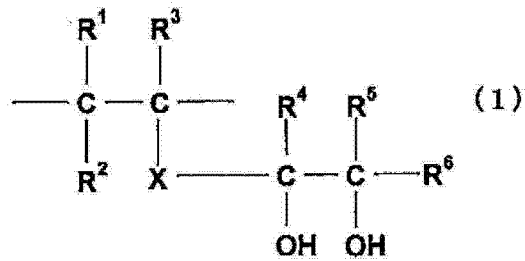


1. 一种杂质扩散用涂布液,其特征在于,含有:

具有下述通式(1)表示的 1,2- 二醇结构单元的聚乙烯醇系树脂(A)、杂质(B) 以及水 (C),



式(1)中, R^1 、 R^2 与 R^3 各自独立地表示氢原子或有机基团, X 表示单键或键合链, R^4 、 R^5 与 R^6 各自独立地表示氢原子或有机基团。

2. 根据权利要求 1 所述的杂质扩散用涂布液,其中,所述杂质(B)是 13 族元素化合物与 15 族元素化合物的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的杂质扩散用涂布液,其含有醇类(D)。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的杂质扩散用涂布液,其含有表面活性剂(E)。

杂质扩散用涂布液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在半导体基板上形成杂质扩散层时涂布于基板上的杂质扩散用涂布液,更详细而言,涉及一种适于利用丝网印刷来涂布的杂质扩散用涂布液。

背景技术

[0002] 作为用于晶体管、二极管等半导体元件的半导体的制造方法,广泛采用如下方法:在锗、硅等半导体基板上涂布含有磷、硼等杂质的液体状材料,形成皮膜后,烧成,从而在基板中形成杂质扩散层。

[0003] 作为将该液体状材料涂布于基板上的方法,一般为旋转涂布法,但近年来,为了削减制造成本而推进了晶圆的大型化,当直径变为4英寸以上时,根据该旋转涂布法难以形成膜厚均匀的皮膜。

[0004] 因此,作为也能适应大型晶圆的涂布方法,研究了丝网印刷法,提出了一种适合于该印刷法的含杂质的扩散用涂布液(例如参照专利文献1、2)。

[0005] 该专利文献1、2记载的扩散用涂布液是使用磷化合物或硼化合物作为杂质、包含聚乙烯醇等水溶性高分子和水、处于特定粘度范围的涂布液,能够通过丝网印刷而在半导体基板上形成均匀的皮膜,对其进行热处理而形成杂质扩散层,能够获得电阻值偏差小的半导体。

[0006] 另外,制造太阳能电池时,需要在半导体基板上形成杂质扩散层的图案,以往使用的是在涂布后蚀刻的方法、形成图案掩模后涂布等方法。相对于此,使用专利文献1、2记载的扩散用涂布液的丝网印刷法能够印刷图案,故不需要上述工序,在太阳能电池的制造中是极有用的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2007-53353号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2007-35719号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,在用于丝网印刷的扩散用涂布液中,通常出于调节干燥速度、流动性而提高涂膜的流平性的目的,会配混水混合性有机溶剂,但专利文献1和2所记载的涂布液的情况下,其所包含的聚乙烯醇对有机溶剂的溶解性低,因此根据其组成、使用条件的不同,有时随时间经过会发生涂布液增稠、生成不溶物,在连续印刷、间隔空闲期后继续印刷时,有时产生因网眼(screen mesh)堵塞而导致的印刷不良、图案的缺陷。

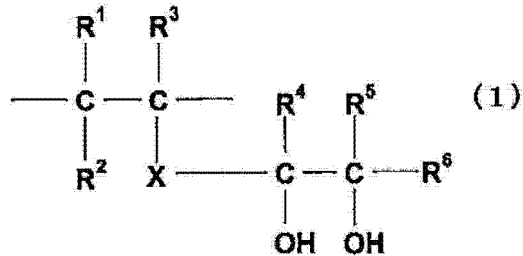
[0013] 即,本发明的目的在于提供一种杂质扩散用涂布液,其即便在长时间的连续印刷时、以及间隔空闲期后也可获得良好的印刷性,稳定性优异,因而特别适合于丝网印刷。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明鉴于上述情况进行了深入的研究, 结果发现, 含有具有下述通式(1)表示的 1, 2- 二醇结构单元的聚乙烯醇系树脂(以下将聚乙烯醇简称为 PVA。)(A)、杂质(B)以及水(C)的杂质扩散用涂布液可实现本发明的目的, 从而完成了本发明。

[0016] [化学式 1]

[0017]



[0018] [式中, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子或有机基团, X 表示单键或键合链, R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地表示氢原子或有机基团]。

[0019] 即, 本发明最大的特征在于, 在含有 PVA 系树脂、磷化合物、硼化合物等杂质、以及水的杂质扩散用涂布液中, 作为该 PVA 系树脂, 使用具有在侧链有 1, 2- 二醇结构的特定结构单元的 PVA 系树脂。

[0020] 发明的效果

[0021] 由于本发明的杂质扩散用涂布液的稳定性优异, 用于丝网印刷时, 能够进行长时间的连续印刷且能进行间隔空闲期后的印刷, 尤其是即使在太阳能电池等的图案印刷时, 也可获得长时间良好的印刷精确度, 因而在工业上极为有用。

具体实施方式

[0022] 以下记载的构成内容的说明是本发明的实施方式的一个例子(代表例), 本发明并不限于这些内容。

[0023] 以下, 针对本发明进行详细的说明。

[0024] 本发明的杂质扩散用涂布液的特征在于, 含有: 具有通式(1)所示的结构单元的 PVA 系树脂(A), 磷化合物、硼化合物等杂质(B) 以及水(C)。

[0025] 以下, 依次进行说明。

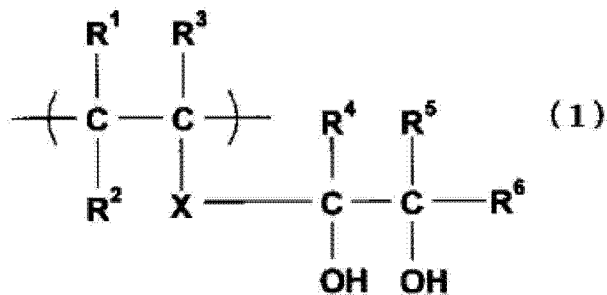
[0026] [PVA 系树脂(A)]

[0027] 首先, 对本发明使用的 PVA 系树脂(A) 进行说明。

[0028] 用于本发明的杂质扩散用涂布液的 PVA 系树脂是具有下述通式(1)所示的结构单元的 PVA 系树脂, 通式(1)中的 R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子或有机基团, X 表示单键或键合链, R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地表示氢原子或有机基团。

[0029] [化学式 2]

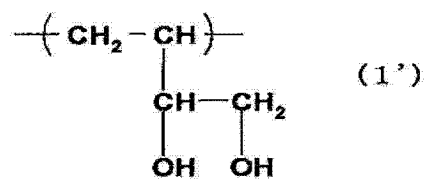
[0030]



[0031] 尤其,最优选通式(1)表示的 1, 2- 二醇结构单元中的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 以及 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 全部为氢原子、X 为单键的 PVA 系树脂,适合使用具有下述通式(1')表示的结构单元的 PVA 系树脂。

[0032] [化学式 3]

[0033]



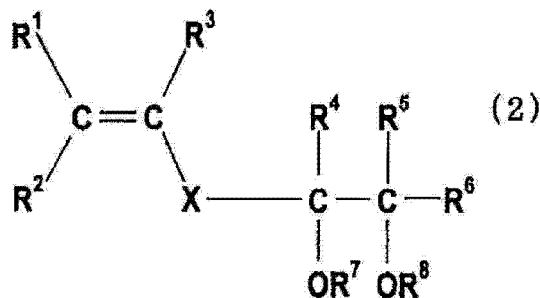
[0034] 另外,该通式(1)表示的结构单元中的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$,只要是不大幅损害树脂特性的程度的量,也可以为有机基团,作为所述有机基团,例如可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳数 1 ~ 4 的烷基等,该有机基团根据需要也可以具有卤素基团、羟基、酯基、羧酸基、磺酸基等官能团。

[0035] 另外,从热稳定性的方面、高温下、酸性条件下的稳定性的方面出发,通式(1)表示的 1, 2- 二醇结构单元中的 X 最优选为单键,在不损害本发明效果的范围内,也可以为键合链,作为该键合链,除了亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚苯基、亚萘基等烃(这些烃也可以被氟、氯、溴等卤素等所取代)以外,也可举出: $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 、 $-\text{HPO}_4-$ 、 $-\text{Si}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Ti}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Al}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})\text{O}-$ 等(R 各自独立地为任意的取代基,优选为氢原子、烷基,另外 m 是自然数)。其中,从制造时或使用时的稳定性的方面出发,优选为碳数 6 以下的亚烷基,尤其优选亚甲基或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 。

[0036] 作为本发明使用的 PVA 系树脂的制造方法,没有特别的限制,优选使用:(i) 将乙烯酯系单体与下述通式(2)所示的化合物的共聚物皂化的方法、(ii) 将乙烯酯系单体与下述通式(3)所示的化合物的共聚物皂化和脱羧的方法、(iii) 将乙烯酯系单体与下述通式(4)所示的化合物的共聚物皂化和脱缩酮化的方法。

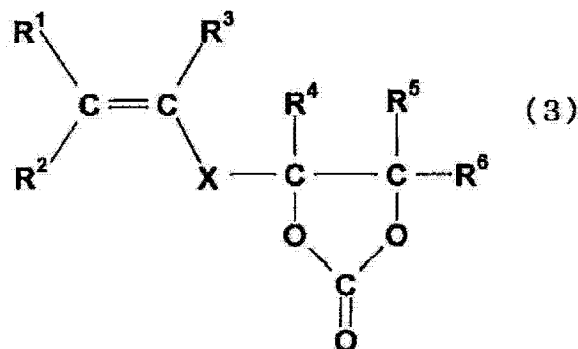
[0037] [化学式 4]

[0038]



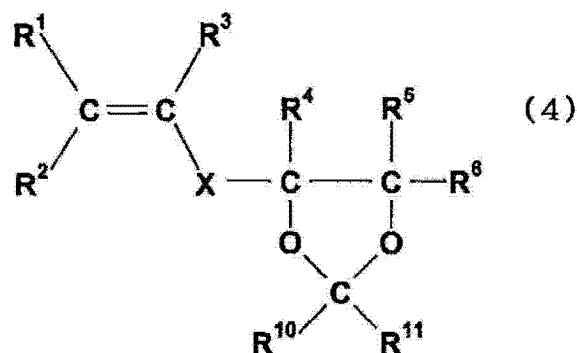
[0039] [化学式 5]

[0040]



[0041] [化学式 6]

[0042]



[0043] 上述通式(2)、(3)、(4)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 R^4 、 R^5 、 R^6 均与通式(1)的情况时相同。另外， R^7 及 R^8 各自独立地为氢原子或 R^9 -CO- (式中， R^9 为烷基)。 R^{10} 及 R^{11} 各自独立地为氢原子或烷基。

[0044] 对于(i)、(ii)和(iii)的方法，例如可以使用日本特开 2006-95825 中说明的方法。

[0045] 其中，从共聚反应性及工业操作性优异的方面出发，(i)的方法中，作为通式(2)表示的化合物，优选使用 3,4-二酰氧基-1-丁烯，尤其优选使用 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯。

[0046] 另外，作为乙烯酯系单体使用乙酸乙烯酯，其与 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯共聚时各单体的竞聚率(reactivity ratio)为： r (乙酸乙烯酯)=0.710、 r (3,4-二乙酰氧基-1-丁烯)=0.701，这显示出，与在(ii)的方法中使用的作为通式(3)表示的化合物的碳酸乙烯亚乙酯(Vinyl ethylene carbonate)时的 r (乙酸乙烯酯)=0.85、 r (碳酸乙烯亚乙酯)=5.4相比，3,4-二乙酰氧基-1-丁烯与乙酸乙烯酯的共聚反应性优异。

[0047] 另外，3,4-二乙酰氧基-1-丁烯的链转移常数为 C_x (3,4-二乙酰氧基-1-丁烯)

=0.003 (65°C), 这显示出, 与碳酸乙烯亚乙酯的 C_x (碳酸乙烯亚乙酯)=0.005 (65°C)、在 (iii) 的方法中使用的作为通式 (4) 表示的化合物的 2, 2-二甲基-4-乙烯基-1, 3-二氧戊环的 C_x (2, 2-二甲基-4-乙烯基-1, 3-二氧戊环)=0.023 (65°C) 相比, 不会成为聚合度难以上升、聚合速度降低的原因。

[0048] 另外, 对于该 3, 4-二乙酰氧基-1-丁烯而言, 其共聚物皂化时产生的副产物与通常用作乙烯酯系单体的乙酸乙烯酯来源的结构单元皂化时副产的化合物相同, 其后处理、溶剂回收系统不需要特地设置特别的装置或工序, 能够利用以往的设备, 从这一方面出发在工业上也是一大优点。

[0049] 其中, 上述 3, 4-二乙酰氧基-1-丁烯可以如下来制造: 通过例如 W000/24702、USP5, 623, 086、USP6, 072, 079 等所记载的经由环氧丁烯衍生物的合成方法、使用氯化钨等金属催化剂对 1, 4-丁二醇制造工序的中间产物 1, 4-二乙酰氧基-1-丁烯进行异构化的反应来制造。

[0050] 另外, 对于 3, 4-二乙酰氧基-1-丁烯, 其试剂级可以从市场获得アクロス公司的制品。

[0051] 另外, 由 (ii)、(iii) 的方法获得的 PVA 系树脂在脱羧或脱缩醛化不充分时, 存在如下情况: 在侧链上会残留碳酸酯环或缩醛环, 在制造时的加热干燥工序中, 因该环状基团而导致 PVA 系树脂交联, 产生凝胶状物等。

[0052] 由此, 从该观点出发, 本发明中适合使用按照 (i) 的方法获得的 PVA 系树脂。

[0053] 作为上述乙烯酯系单体, 可以举出: 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、异丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、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, 从经济方面考虑, 优选使用乙酸乙烯酯。

[0054] 另外, 除了上述单体(乙烯酯系单体、通式 (2)、(3)、(4) 所示的化合物) 以外, 在不大幅影响树脂物性的范围内, 作为共聚成分, 也可共聚乙烯、丙烯等 α -烯烃, 3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1, 2-二醇等含羟基 α -烯烃类及其酰化物等衍生物, 衣康酸、马来酸、丙烯酸等不饱和酸类或其盐或者单烷基酯或二烷基酯, 丙烯腈等腈类, 甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等酰胺类, 乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、AMPS 等烯烃磺酸或其盐等化合物等。

[0055] 本发明使用的 PVA 系树脂(A) 的皂化度(根据 JIS K6726 测定) 通常为 60 摩尔%~100 摩尔%, 尤其优选为 70 摩尔%~99.9 摩尔%, 进一步优选为 80 摩尔%~99.9 摩尔%, 格外优选为 90 摩尔%~99.9 摩尔%, 特别优选为 98 摩尔%~99.8 摩尔%。该皂化度过低时, PVA 系树脂对水的溶解性降低, 有时难以获得均匀的涂布液。

[0056] 另外, PVA 系树脂(A) 的平均聚合度(根据 JIS K6726 测定) 通常为 100~4000, 尤其优选为 200~2000, 进一步优选为 300~1500。

[0057] 该平均聚合度过小时, 涂布液为低粘度, 有时难以进行良好的丝网印刷, 涂膜成为薄膜, 杂质的供给量不足。相反地, 过大也不适合于丝网印刷, 存在容易发生印刷不良的倾向。

[0058] PVA 系树脂(A) 中包含的 1, 2-二醇结构单元的含量通常为 0.5 摩尔%~30 摩尔%, 尤其优选为 1 摩尔%~20 摩尔%, 进一步优选为 3 摩尔%~15 摩尔%。该含量过低时, 无法得到使用导入有 1, 2-二醇结构单元的 PVA 系树脂(A) 的效果; 相反地, 过高时, 存在干燥

性降低、生产率降低的倾向。

[0059] 其中, PVA 系树脂(A) 中的 1, 2- 二醇结构单元的含有率可以由完全皂化的 PVA 系树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(溶剂: DMSO- d_6 、内部标准物质: 四甲基硅烷) 求出, 具体而言, 由来源于 1, 2- 二醇单元中的羟基质子、次甲基质子及亚甲基质子、主链的亚甲基质子、与主链键合的羟基的质子等的峰面积算出即可。

[0060] 另外, 本发明使用的 PVA 系树脂(A) 可以为一种、也可以为两种以上的混合物, 此时, 也可以为与上述 PVA 系树脂(A) 以外的未改性 PVA、或各种改性 PVA 系树脂的混合物, 使用混合物时, 优选聚合度、皂化度、1, 2- 二醇结构单元的含量的平均值处于上述范围内。

[0061] 本发明的杂质扩散用涂布液中的 PVA 系树脂(A) 的含量通常为 1 重量% ~ 30 重量%, 尤其优选为 5 重量% ~ 25 重量%, 格外优选为 10 重量% ~ 20 重量% 的范围。

[0062] 该 PVA 系树脂(A) 的含量过小时, 涂布液的粘度变低, 存在难以稳定地形成涂膜的倾向; 相反地, 过多时, 由于涂布液的粘度变高, 存在涂布作业性变低、丝网印刷中容易发生网眼堵塞的倾向。

[0063] [杂质(B)]

[0064] 接着, 针对本发明使用的杂质(B) 进行说明。

[0065] 作为该杂质(B), 例如可以使用 13 族元素化合物、15 族元素化合物。另外, 这些化合物可以单独使用, 也可以组合使用。

[0066] 上述 15 族元素化合物通常在 N 型半导体的制造中用作杂质, 可以举出: 磷化合物、锑化合物, 其中优选使用磷化合物。作为该磷化合物的具体例, 可以举出: 磷酸酐(P_2O_5)、磷酸(H_3PO_4) 等磷酸类, 磷酸三聚氰胺、磷酸铵等磷酸盐类, 膦酰基氧基甲基丙烯酸酯(acid phosphoxy methacrylate)、甲基丙烯酸-3-氯-2-膦酰基氧基乙酯(3-chloro-2-acid phosphoxyethyl methacrylate)、单甲基丙烯酸膦酰基氧基聚乙二醇酯(acid phosphoxy polyethylene glycol monomethacrylate)、单甲基丙烯酸膦酰基氧基聚氧丙二醇酯(acid phosphoxy polyoxypropylene glycol monomethacrylate) 等磷酸酯类及其盐, 氯化磷等。其中, 优选水溶性的物质, 尤其优选使用磷酸类。

[0067] 另外, 该磷化合物等可以单独使用, 也可以组合使用两种以上。

[0068] 本发明的杂质扩散用涂布液中的 15 族元素化合物的含量通常为 0.1 重量% ~ 30 重量%, 尤其优选使用 0.1 重量% ~ 10 重量%, 格外优选使用 0.1 重量% ~ 5 重量% 的范围。

[0069] 另外, 相对于 PVA 系树脂(A) 100 重量份, 15 族元素化合物的含量通常为 1 重量份 ~ 300 重量份, 尤其优选使用 3 重量份 ~ 200 重量份, 格外优选使用 5 重量份 ~ 50 重量份的范围。

[0070] 若该 15 族元素化合物的含量少, 杂质扩散层中的 15 族元素(磷等) 的含量变少, 有时无法获得充分的电阻值。另外, 15 族元素化合物的含量过多时, 有时 PVA 系树脂(A) 的溶解性会变得不充分。

[0071] 另外, 上述 13 族元素化合物通常在 P 型半导体的制造中用作杂质, 可以举出: 硼化合物、铝化合物。其中优选使用硼化合物, 作为该硼化合物的具体例, 可以举出: 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、四硼酸铵(水合物)、硼酸烷基酯、硼酸三聚氰胺、9-BBN 等。其中, 优选水溶性的物质, 尤其优选使用硼酸及硼酸酐。

[0072] 其中, 该硼化合物等可以单独使用, 也可以组合使用两种以上。

[0073] 本发明的杂质扩散用涂布液中的 13 族元素化合物的含量通常为 0.1 重量% ~ 30 重量%, 尤其优选使用 0.1 重量% ~ 10 重量%, 格外优选使用 0.1 重量% ~ 5 重量% 的范围。

[0074] 另外, 相对于 PVA 系树脂(A) 100 重量份, 13 族元素化合物的含量通常为 5 重量份 ~ 50 重量份, 尤其优选使用 10 重量份 ~ 40 重量份的范围。

[0075] 13 族元素化合物的含量过少时, 会有杂质扩散层中的 13 族元素(硼等) 的含量变少, 有时无法获得充分的电阻值。另外, 13 族元素化合物的含量过多时, 有时 PVA 系树脂(A) 的溶解性会变得不充分。

[0076] [水(C)]

[0077] 作为用于本发明的杂质扩散用涂布液的水(C), 优选碱金属、重金属等杂质及异物少的水, 最优选为超纯水, 也可以使用离子交换水、蒸馏水。

[0078] 本发明的杂质扩散用涂布液中的水(C) 的含量通常为 20 重量% ~ 85 重量%, 尤其优选使用 30 重量% ~ 80 重量%, 格外优选使用 40 重量% ~ 75 重量% 的范围。该水(C) 的含量过少时, 存在涂布液的粘度变得过高、涂布作业性降低, 丝网印刷中容易发生网眼堵塞的倾向。相反地, 过多时, 存在粘度变得过低而变得难以稳定地形成涂膜, 杂质扩散层中的杂质的含量变得过小的情形。

[0079] [醇类(D)]

[0080] 本发明的杂质扩散用涂布液中, 优选进一步配混醇类(D)。通过配混该醇类, 能够改善涂布液的保存稳定性、流动稳定性、涂布膜的流平性。

[0081] 作为该醇类(D), 具体而言可以举出: 甲醇(65°C)、乙醇(78°C)、异丙醇(82°C) 等一元醇类, 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) 等二元醇类, 甘油(290°C)、三羟甲基丙烷(292°C)、山梨糖醇(296°C)、甘露糖醇(290 ~ 295°C)、季戊四醇(276°C)、聚甘油等三元以上的多元醇类, 以及乙二醇单甲醚(124°C)、乙二醇单乙醚(136°C)、乙二醇单正丁醚(171°C)、丙二醇单甲醚(120°C)、二乙二醇单甲醚(甲基卡必醇)(194°C) 等醇衍生物。需要说明的是, () 内的值是沸点。

[0082] 这些可以单独使用, 也可以组合使用两种以上。

[0083] 尤其, 从印刷后的涂膜的急速干燥得到抑制、流平性的改善效果大的方面出发, 优选使用沸点比水高、即沸点为 100°C 以上的醇类, 进一步优选使用 150°C ~ 350°C 的醇类, 尤其优选使用 200°C ~ 300°C 的醇类。

[0084] 相对于涂布液总量, 本发明的杂质扩散用涂布液中配混的醇类(D) 的配混量通常为 5 重量份 ~ 70 重量份, 尤其优选使用 10 重量份 ~ 60 重量份, 格外优选使用 30 重量份 ~ 50 重量份的范围。

[0085] 另外, 相对于水(C) 100 重量份, 醇类(D) 的配混量通常为 5 重量份 ~ 200 重量份, 尤其优选使用 20 重量份 ~ 150 重量份, 格外优选使用 80 重量份 ~ 120 重量份的范围。该醇类(D) 的含量过少时, 变得无法充分获得流动性的改善效果及流平效果; 相反地, 过多时, PVA 系树脂(A) 的溶解性降低, 变得无法获得均匀的涂布液, 使用高沸点醇类时存在干燥需要高温、长时间的倾向, 因而不优选。

[0086] [表面活性剂(E)]

[0087] 在本发明的杂质扩散用涂布液中进一步配混表面活性剂(E) 为优选的实施方式。通过配混该表面活性剂, 能够提高对半导体表面的润湿性, 进而涂布液的起泡得到抑制, 能

够防止起因于气泡的印刷不良。

[0088] 用于水性液中的表面活性剂大致可区分为非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂,任一种均可使用,但从带入半导体中的金属成分等少的方面出发,优选为非离子性表面活性剂。

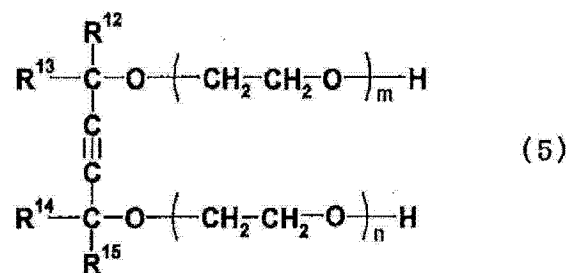
[0089] 作为该非离子性表面活性剂,可以使用公知的物质,具体而言可以举出:环氧乙烷-环氧丙烷的嵌段共聚物、乙炔二醇衍生物等烃系表面活性剂、硅系表面活性剂、氟系表面活性剂等。

[0090] 其中,本发明的涂布液中,从抑制起泡及消泡性优异的方面出发,优选使用烃系表面活性剂,尤其优选使用乙炔二醇衍生物。

[0091] 作为该乙炔二醇衍生物,优选使用下述式(5)表示的物质。

[0092] [化学式 7]

[0093]



[0094] 上述通式(5)中的 R^{12} 、 R^{15} 各自独立地表示碳数1~20的烷基,尤其优选为碳数1~5的基团,格外优选使用碳数3~5的基团。另外, R^{13} 、 R^{14} 各自独立地表示碳数1~3的烷基,尤其优选使用甲基。另外, R^{12} 与 R^{15} 、以及 R^{13} 与 R^{14} 各自可以相同也可以不同,优选使用各自为相同结构的基团。

[0095] 另外, n 、 m 各自为碳数0~30的整数,尤其是 $m+n$ 优选为1~10,特别优选为1~5,格外优选为1~3。

[0096] 作为该乙炔二醇衍生物,具体而言可以举出:2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇的环氧乙烷加成物、5,8-二甲基-6-十二炔-5,8-二醇的环氧乙烷加成物、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷加成物、4,7-二甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷加成物、2,3,6,7-四甲基-4-辛炔-3,6-二醇的环氧乙烷加成物、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇的环氧乙烷加成物、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇的环氧乙烷加成物等。

[0097] 其中,优选使用为2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷加成物、且环氧乙烷的加成量($m+n$)为1~2的乙炔二醇衍生物。

[0098] 对于作为该乙炔二醇衍生物的表面活性剂的市售品而言,可以举出:日信化学工业公司制的SURFINOL系列等。

[0099] 本发明的杂质扩散用涂布液中所配混的表面活性剂(E)的配混量通常在涂布液中为0.1重量%~10重量%,尤其优选使用0.3重量%~8重量%,格外优选使用0.5重量%~5重量%的范围。该表面活性剂(E)的配混量过少时,有时抑制气泡·消泡效果不充分;相反地,过多时,有时无法从溶液分离而获得均匀溶液。

[0100] [其他添加剂]

[0101] 在本发明的杂质扩散用涂布液中,出于改善丝网印刷特性的目的,可以配混各种无机微粒。

[0102] 作为该无机微粒,适合为胶体二氧化硅、无定形二氧化硅、气相二氧化硅等二氧化硅类,其中优选使用胶体二氧化硅。

[0103] 该无机微粒的配混量通常在涂布液中为 0.5 重量% ~ 20 重量%,尤其优选使用 1 重量% ~ 10 重量% 的范围。

[0104] [杂质扩散用涂布液]

[0105] 本发明的杂质扩散用涂布液是含有上述 PVA 系树脂(A)、杂质(B)以及水(C)的涂布液,根据需要还配混有醇类(D)、表面活性剂(E)以及其他添加剂。

[0106] 该杂质扩散用涂布液在 20℃ 下的粘度通常为 300mPa·s ~ 100,000mPa·s,尤其优选使用 500mPa·s ~ 10,000mPa·s,格外优选使用 700mPa·s ~ 6,000mPa·s 的范围。另外,该粘度是使用 B 型粘度计测定的。

[0107] 该涂布液的浓度及粘度过小时,有时难以稳定地形成涂膜,有时杂质扩散层中的磷、硼等的含量变得不充分;相反地,浓度及粘度过大时,存在涂布作业性降低、丝网印刷中容易发生网眼堵塞的倾向。

[0108] 本发明的杂质扩散用涂布液可以通过将上述 PVA 系树脂(A)以及杂质(B)溶解于水(C)中,在其中根据需要配混醇化合物(D)、表面活性剂(E)、无机微粒(F)等而制备。作为该制备方法,可以举出:将 PVA 系树脂(A)作成水溶液后,在其中配混杂质(B)以及其他添加剂的方法;预先混合 PVA 系树脂(A)与杂质(B),将其投入水(C)中,一边搅拌一边加热溶解后,配混其他添加剂的方法等,但并不受这些方法的限定。

[0109] 由此获得的本发明的杂质扩散用涂布液的保存稳定性优异,因而能够大量制备后保管、小量分装而移送,另外,也可以在使用了部分后保存残留液。

[0110] [半导体]

[0111] 接着,对使用本发明的杂质扩散用涂布液而得到的半导体进行说明。

[0112] 该半导体是通过将本发明的杂质扩散用涂布液涂布于硅、锗等半导体基板上,经过干燥、烧成、扩散的各工序,在半导体基板中形成磷、硼等的扩散层而制造的。

[0113] 作为将杂质扩散用涂布液涂布于半导体基板上的方法,可以使用公知的方法,具体而言,可以举出:丝网印刷法、凹版印刷法、凸版印刷法、平板印刷法、旋转涂布法、逗号涂布法、模头涂布法、模唇型涂布法等。其中,将本发明的涂布液用于丝网印刷法可获得最大的效果,对于 4 英寸以上的大型晶圆也能获得均匀的涂布膜。

[0114] 半导体基板上的涂布液的涂布量根据基板的种类、半导体的用途、涂布液中的杂质(磷化合物、硼化合物等)的含量与期望的磷含量、硼含量等而不同,通常为 1g/m² ~ 100g/m²,尤其在 1g/m² ~ 50g/m² 的范围内实施。

[0115] 在接下来的干燥工序中,从涂布膜中除去水等挥发成分,作为其条件,进行适当设定即可,通常在 20℃ ~ 300℃、尤其 100℃ ~ 200℃ 的温度条件下,使用 1 分钟 ~ 60 分钟、尤其 5 分钟 ~ 30 分钟的干燥时间。针对干燥方法没有特别限定,可以使用热风干燥、红外线加热干燥、真空干燥等公知的方法。

[0116] 其中,根据需要也可以连续地实施涂布工序与干燥工序。

[0117] 在接下来的烧成工序(脱脂工序)中,使用电炉等除去涂布膜中的大部分有机成

分。对于该工序的条件,需要根据涂布液的组成、涂布膜的厚度而进行适当调节,通常在 $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、尤其在 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,在1分钟 \sim 120分钟、尤其5分钟 \sim 60分钟的时间内实施。

[0118] 进而,在扩散工序中磷、硼等扩散在半导体基板中,形成杂质扩散层,与烧成工序同样地使用电炉等,在 $800^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,以单片或重叠数片的状态进行。

[0119] 另外,在一个工序中实施烧成工序与扩散工序、或者在烧成工序中进行扩散而获得期望的电阻值时,也可以省略扩散工序。

[0120] 对于该半导体的表面电阻,可以通过杂质的含量、扩散温度、扩散时间等进行控制,通常,在 $0.03\ \Omega/\square\sim 10000\ \Omega/\square$ 的范围内,可以获得适合于目标用途的表面电阻的半导体。

[0121] 实施例

[0122] 以下,举出实施例对本发明进行说明,本发明只要不超过其主旨就不受实施例的记载的限定。

[0123] 需要说明的是,只要没有特别的说明,例中的“份”、“%”是指重量基准。

[0124] 制造例 1

[0125] [PVA 系树脂(A1)的制造]

[0126] 在具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的反应容器中,加入乙酸乙烯酯 1500 份、甲醇 800 份、3,4-二乙酰氧基-1-丁烯 240 份,投入 0.05 摩尔% (相对于加入的乙酸乙烯酯)的偶氮二异丁腈,一边搅拌一边在氮气流下使温度上升,开始聚合。在乙酸乙烯酯的聚合率成为 87% 的时刻,添加间二硝基苯而结束聚合,接着,通过吹入甲醇蒸气的方法而将未反应的乙酸乙烯酯单体除去至体系外,制成共聚物的甲醇溶液。

[0127] 接着,用甲醇进一步稀释上述甲醇溶液,调节至浓度 40% 后加入至捏合机中,一边使溶液温度保持在 40°C ,一边将氢氧化钠以 2% 甲醇溶液的形式以相对于共聚物中的乙酸乙烯酯结构单元及 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯结构单元的总量 1 摩尔为 8 毫摩尔的比例添加后进行皂化。进行皂化的同时,皂化物析出,在成为颗粒状的时刻进行过滤分离,用甲醇充分洗净,在热风干燥机中干燥,制作目标的 PVA 系树脂(A1)。

[0128] 对于所得 PVA 系树脂(A1)的皂化度,通过对残留乙酸乙烯酯与 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯的水解所需的碱消耗量进行分析,结果为 99.8 摩尔%。另外,对于平均聚合度,按照 JIS K6726 进行分析,结果为 350。另外,对于通式(1)表示的 1,2-二醇结构单元的含有率,通过由 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz 质子 NMR、DMSO- d_6 溶液、内部标准物质:四甲基硅烷、 50°C)测定的积分值来计算,结果为 8 摩尔% (参照表 1)。

[0129] 制造例 2

[0130] [PVA 系树脂(A2)的制造]

[0131] 在具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的反应容器中,加入乙酸乙烯酯 1500 份、甲醇 2100 份、3,4-二乙酰氧基-1-丁烯 180 份,投入 0.06 摩尔%(相对于加入的乙酸乙烯酯)的偶氮二异丁腈,一边搅拌一边在氮气流下使温度上升,开始聚合。在乙酸乙烯酯的聚合率成为 80% 的时刻,添加间二硝基苯而结束聚合,接着,通过吹入甲醇蒸气的方法而将未反应的乙酸乙烯酯单体除去至体系外,制成共聚物的甲醇溶液。

[0132] 接着,用甲醇进一步稀释上述甲醇溶液,调节至浓度 35% 后加入至捏合机中,一边

使溶液温度保持在 35℃,一边将氢氧化钠以 2% 甲醇溶液的形式以相对于共聚物中的乙酸乙烯酯结构单元及 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯结构单元的总量 1 摩尔为 8 毫摩尔的比例添加后进行皂化。进行皂化的同时,皂化物析出,在成为颗粒状的时刻进行过滤分离,用甲醇充分洗净,在热风干燥机中干燥,制作目标的 PVA 系树脂(A2)。

[0133] 对于所得 PVA 系树脂(A2) 的皂化度,通过对残留乙酸乙烯酯与 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯的水解所需的碱消耗量进行分析,结果为 99.6 摩尔%。另外,对于平均聚合度,按照 JIS K6726 进行分析,结果为 470。另外,对于通式(1)表示的 1,2-二醇结构单元的含有率,通过由 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz 质子 NMR、DMSO-d₆ 溶液、内部标准物质:四甲基硅烷、50℃)测定的积分值来计算,结果为 12 摩尔% (参照表 1)。

[0134] 制造例 3

[0135] [PVA 系树脂(A3) 的制造]

[0136] 在具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的反应容器中,加入乙酸乙烯酯 1000 份、甲醇 400 份、3,4-二乙酰氧基-1-丁烯 120 份,投入 0.06 摩尔% (相对于加入的乙酸乙烯酯)的偶氮二异丁腈,一边搅拌一边在氮气流下使温度上升,开始聚合。在乙酸乙烯酯的聚合率成为 80% 的时刻,添加间二硝基苯而结束聚合,接着,通过吹入甲醇蒸气的方法而将未反应的乙酸乙烯酯单体除去至体系外,制成共聚物的甲醇溶液。

[0137] 接着,用甲醇进一步稀释上述甲醇溶液,调节至浓度 30% 后加入至捏合机中,一边使溶液温度保持在 35℃,一边将氢氧化钠以 2% 甲醇溶液的形式以相对于共聚物中的乙酸乙烯酯结构单元及 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯结构单元的总量 1 摩尔为 8 毫摩尔的比例添加后进行皂化。进行皂化的同时,皂化物析出,在成为颗粒状的时刻进行过滤分离,用甲醇充分洗净,在热风干燥机中干燥,制作目标的 PVA 系树脂(A3)。

[0138] 对于所得 PVA 系树脂(A3) 的皂化度,通过对残留乙酸乙烯酯与 3,4-二乙酰氧基-1-丁烯的水解所需的碱消耗量进行分析,结果为 99.7 摩尔%。另外,对于平均聚合度,按照 JIS K6726 进行分析,结果为 1200。另外,对于通式(1)表示的 1,2-二醇结构单元的含有率,通过由 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz 质子 NMR、DMSO-d₆ 溶液、内部标准物质:四甲基硅烷、50℃)测定的积分值来计算,结果为 6 摩尔% (参照表 1)。

[0139] 实施例 1

[0140] <磷扩散用涂布液的制作>

[0141] 将在制造例 1 得到的 PVA 系树脂(A1)17g 加入超纯水(C)40.5g 中,一边加热搅拌一边溶解,制作 PVA 系树脂溶液。

[0142] 另外,使用作为醇类(D) 的甘油 40g,在其中添加作为表面活性剂(E) 的为乙炔二醇衍生物的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷加成物(通式(1)中, $m+n \approx 1.3$) 1.5g 而制作表面活性剂溶液。

[0143] 在该 PVA 系树脂溶液中,添加作为磷化合物(B) 的磷酸水溶液(关东化学公司制、EL 用、磷酸 85 重量%、水 15 重量%) 1.2g (纯物质含量 1g),进而添加表面活性剂溶液,搅拌,制作磷扩散用涂布液。所得涂布液的粘度如表 2 所示。

[0144] <对半导体基板的涂布>

[0145] 根据下述的印刷条件在半导体基板(多晶硅、156mm 见方、200 μm 厚)上进行丝网印刷,在利用刮刀(scraper) 将涂布液供给至版上了的状态下放置一定时间(5、15、30 分钟)

后,再次进行印刷。目视观察所得印刷面的状态,根据下述的评价条件评价印刷性。将结果显示于表 3。

[0146] (印刷条件)

- [0147] 印刷机 :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd “LS-34GX”
- [0148] 刮板(Squeegee) :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd NM 刮板(硬度 :60)
- [0149] 刮板角度 :80 度
- [0150] 刮刀 :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd NM 刮板(硬度 :60)
- [0151] 刮刀角度 :86 度
- [0152] 印刷压力 :0.2MPa
- [0153] 网版 :Tokyo Process Service Co.,Ltd. 制
- [0154] 版尺寸 :450mm 见方
- [0155] 网(mesh)种类 :V330
- [0156] 乳剂种类 :TN-1
- [0157] 乳剂厚度 :10 μ m
- [0158] 图案 :L/S=80 ~ 220 μ m、每 20 μ m/L \times 3
- [0159] 30mm 见方的实心图案(solid pattern) 2 处
- [0160] 印刷环境 :23 $^{\circ}$ C、60%RH

[0161] (评价条件)

[0162] ○ :全部图案被印刷出。

[0163] × :图案中确认到缺陷。

[0164] <扩散>

[0165] 将上述丝网印刷有本发明的磷扩散用涂布液的半导体基板在热风循环干燥机中,在 150 $^{\circ}$ C 干燥 2 分钟后,投入 900 $^{\circ}$ C 的马弗炉(muffle furnace)中,保持 15 分钟后取出,在 46% 氟化氢水溶液中边摇动边清洗,获得在半导体基板中具有磷扩散层的半导体。

[0166] 使用电阻测定器(Mitsubishi Analytech Co.,Ltd. 制“Loresta”,使用 PSP 探针)测定所得半导体的 30mm 见方图案中心位置的表面电阻值。将结果显示于表 3。

[0167] 实施例 2

[0168] 在实施例 1 中,作为 PVA 系树脂(A)使用制造例 2 得到的 PVA 系树脂(A2)、如表 2 所示设定各成分的配混量,除此以外,与实施例 1 同样地制作磷扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的粘度显示于表 2,将评价结果显示于表 3。

[0169] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表 3。

[0170] 比较例 1、2

[0171] 在实施例 1 中,作为 PVA 系树脂使用未改性 PVA(a1)(聚合度 320、皂化度 98.3 摩尔%)与未改性 PVA(a2)(聚合度 450、皂化度 87.5 摩尔%)、如表 2 所示设定各成分的配混量,除此以外,与实施例 1 同样地制作磷扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的粘度显示于表 2,将评价结果显示于表 3。

[0172] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表 3。

[0173] 实施例 3

[0174] 在实施例 1 中,作为 PVA 系树脂(A)使用在制造例 3 得到的 PVA 系树脂(A3),使用

五氧化二磷作为磷化合物(B),使用甲基卡必醇作为醇类(D),不配混表面活性剂(E),如表2所示设定各成分的配混量,除此以外,与实施例1同样地制作磷扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的粘度显示于表2,将评价结果显示于表3。

[0175] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表3。

[0176] 实施例4

[0177] 在实施例1中,作为PVA系树脂(A)使用在制造例3得到的PVA系树脂(A3)、不配混醇类(D)与表面活性剂(E)、如表2所示设定各成分的配混量,除此以外,与实施例1同样地制作磷扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的粘度显示于表2,将评价结果显示于表3。

[0178] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表3。

[0179] [表1]

[0180]

	1,2-二醇结构单元含量 (摩尔%)	聚合度	皂化度 (摩尔%)
PVA系树脂(A1)	8	350	99.8
PVA系树脂(A2)	12	470	99.6
PVA系树脂(A3)	6	1200	99.7
未改性PVA(a1)	-	320	98.3
未改性PVA(a2)	-	450	87.5

[0181] [表2]

[0182]

(g)

		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	实施例3	实施例4
PVA系树脂	PVA系树脂 (A1)	17	-	-	-	-	-
	PVA系树脂 (A2)	-	23	-	-	-	-
	PVA系树脂 (A3)	-	-	-	-	17	10
	未改性PVA (a1)	-	-	17	-	-	-
	未改性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	-
表面活性剂 (E)		1.5	1.5	1.5	1.5	-	-
粘度 (mPa·s)		870	5500	2560	7000	3920	700

[0183] [表 3]

[0184]

		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	实施例3	实施例4
印刷性	初期	○	○	○	○	○	○
	5分钟后	○	○	×	×	○	○
	15分钟后	○	○	-	-	×	×
	30分钟后	○	○	-	-	-	-
表面电阻 (Ω/\square)		60	60	50	35	50	30

[0185] 本发明的磷扩散用涂布液在丝网印刷中,即使放置一定时间后也获得了优异的印刷性。另一方面,使用未改性 PVA 的比较例中,虽然初期的印刷性良好,但在放置后进行印刷时,图案产生缺陷。

[0186] 另外,使用本发明的磷扩散用涂布液得到的半导体均具有高的表面电阻值。

[0187] 实施例 5

[0188] <硼扩散用涂布液的制作>

[0189] 将在制造例 1 得到的 PVA 系树脂(A1)18g 加入超纯水(C)44g 中,一边加热搅拌一边溶解,制作 PVA 系树脂溶液。

[0190] 另外,使用作为醇类(D)的甘油 34g,在其中添加作为表面活性剂(E)的为乙炔二醇衍生物的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧乙烷加成物(通式(1)中, $m+n \approx 1.3$)1.8g,制作表面活性剂溶液。

[0191] 在该 PVA 系树脂溶液中添加作为硼化合物(B)的硼酸 2.2g,进而添加表面活性剂溶液,搅拌,制作硼扩散用涂布液。所得涂布液的组成及粘度如表 4 所示。

[0192] <对半导体基板的涂布>

[0193] 根据下述的印刷条件在半导体基板(多晶硅、156mm 见方、200 μm 厚)上进行丝网印刷,在利用刮刀将涂布液供给至版上了的状态下放置一定时间(5、15 分钟)后,再次进行印刷。目视观察所得印刷面的状态,根据下述的评价条件评价印刷性。将结果显示在表 5。

[0194] (印刷条件)

[0195] 印刷机 :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd “LS-34GX”

[0196] 刮板 :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd NM 刮板(硬度 :60)

[0197] 刮板角度 :80 度

[0198] 刮刀 :Newlong Seimitu Kogyo CO.,Ltd NM 刮刀(硬度 :60)

[0199] 刮刀角度 :86 度

[0200] 印刷压力 :0.2MPa

[0201] 网版 :Tokyo Process Service Co.,Ltd. 制

[0202] 版尺寸 :450mm 见方

[0203] 网种类 :V330

[0204] 乳剂种类 :TN-1

[0205] 乳剂厚度 :10 μm

[0206] 图案 :L/S=80 ~ 220 μm 、每 20 μm /L \times 3

[0207] 30mm 见方的实心图案 2 处

[0208] 印刷环境 :23 $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH

[0209] (评价条件)

[0210] ○ :全部图案被印刷出。

[0211] × :图案中确认到缺陷。

[0212] <扩散>

[0213] 将上述丝网印刷有本发明的硼扩散用涂布液的半导体基板在热风循环干燥机中,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 分钟后,投入 950 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中,保持 15 分钟后取出,在 46% 氟化氢水溶液中边摇动边清洗,获得在半导体基板中具有硼扩散层的半导体。

[0214] 使用电阻测定器(Mitsubishi Analytech Co.,Ltd. 制“Loresta”,使用 PSP 探针)测定所得半导体的 30mm 见方图案中心位置的表面电阻值。将结果显示在表 5。

[0215] 实施例 6

[0216] 在实施例 5 中,使用 54g 的超纯水(C),作为 PVA 系树脂(A)使用 7g 的在制造例 3 得到的 PVA 系树脂(A3),作为醇类(D)使用 35g 的甲基卡必醇,除此以外,与实施例 5 同样地制作硼扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的组成与粘度显示于表 4,将评价结

果显示于表 5。

[0217] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表 5。

[0218] 比较例 3

[0219] 在实施例 5 中,使用 47g 的超纯水(C),作为 PVA 系树脂使用 15g 的未改性 PVA(a1) (聚合度 320、皂化度 98.3 摩尔%),除此以外,欲与实施例 5 同样地制作硼扩散用涂布液,但在制备中发生了凝胶化。

[0220] 比较例 4

[0221] 在实施例 5 中,使用 47.4g 的超纯水(C),作为 PVA 系树脂使用 13.6g 的未改性 PVA (a2) (聚合度 450、皂化度 87.5 摩尔%),作为醇类(D)使用 35g 的甲基卡必醇,除此以外,与实施例 5 同样地制作硼扩散用涂布液,同样地进行评价。将该涂布液的组成与粘度显示于表 4,将评价结果显示于表 5。

[0222] 另外,同样地制作使用该涂布液的半导体,同样地进行评价。将结果显示于表 5。

[0223] [表 4]

[0224]

(g)

		实施例5	实施例6	比较例3	比较例4
PVA系树脂	PVA系树脂 (A1)	18	-	-	-
	PVA系树脂 (A3)	-	7	-	-
	未改性PVA (a1)	-	-	15	-
	未改性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
表面活性剂 (E)		1.8	1.8	1.8	1.8
粘度 (mPa·s)		1300	1200	凝胶化	2900

[0225] [表 5]

[0226]

		实施例5	实施例6	比较例3	比较例4
印刷性	初期	○	○	-	○
	5分钟后	○	○	-	×
	15分钟后	○	×	-	-
表面电阻 (Ω/□)		50	60	-	50

[0227] 在使用本发明的硼扩散用涂布液的实施例中,在丝网印刷中,即使放置一定时间后也可获得优异的印刷性。另一方面,在使用未改性PVA的比较例中,使用高皂化度PVA时,涂布液会凝胶化,使用部分皂化PVA时,虽可获得涂布液,但在放置五分钟后进行印刷时,图案产生缺陷。

[0228] 另外,使用本发明的硼扩散用涂布液所得的半导体均具有高的表面电阻值。

[0229] 需要说明的是,在上述实施例中示出了本发明中的具体方式,但上述实施例只不过是单纯的例示,不作限定性解释。进而,属于权利要求的同等范围的变更全部在本发明的范围内。

[0230] 产业上的可利用性

[0231] 本发明的杂质扩散用涂布液的稳定性优异,在供于丝网印刷的情况下,能够长时间连续印刷,因此,在半导体的制造中 useful,尤其在太阳能电池等的图案印刷时,可以长时间保持良好的印刷精确度,因此,在工业上极为有用。