

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/208 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03801435.1

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100423197C

[22] 申请日 2003. 8. 15 [21] 申请号 03801435. 1

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 23 [33] JP [31] 243004/2002

[32] 2002. 12. 26 [33] JP [31] 376019/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010380 2003. 8. 15

[87] 国际公布 WO2004/019393 日 2004. 3. 4

[85] 进入国家阶段日期 2004. 4. 29

[73] 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松木安生 岩泽晴生 加藤仁史

[56] 参考文献

US6086945A 2000. 7. 11

JP2001-308020 2001. 11. 2

JP1-110776A 1989. 4. 27

US4690797A 1987. 9. 1

审查员 王志宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 孟凡宏

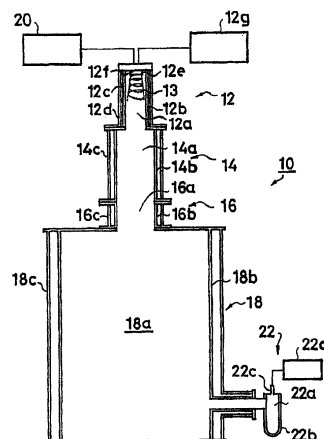
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

硅膜形成用组合物和硅膜的形成方法

[57] 摘要

本发明提供含有硅粒子和分散介质的硅膜形成用组合物以及在基体上形成上述硅膜形成用组合物的涂膜，接着进行瞬间熔融、热处理或者光处理的硅膜的形成方法。采用该组合物和方法，能够高效率并且简便地形成用作为太阳能电池的硅膜那样的具有所要求的膜厚的多晶硅膜。



1. 硅膜形成用组合物, 其含有硅粒子、选自以下的至少 1 种硅烷化合物:

式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ 表示的氢化链状硅烷化合物, 其中 i 为 2-8 的整数;

式 Si_jH_{2j} 表示的氢化环状硅烷化合物, 其中 j 为 3-10 的整数; 和

式 Si_kH_k 表示的氢化笼状硅烷化合物, 其中 k 为 6-10 的偶数,

以及分散介质。

2. 根据权利要求 1 所记载的组合物, 上述硅粒子为结晶性的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所记载的组合物, 上述硅粒子为 i 型、 p 型或 n 型的。

4. 根据权利要求 1 或 2 所记载的组合物, 上述硅粒子经过了热等离子处理。

5. 多晶硅膜的形成方法, 其特征在于, 在基底上涂布权利要求 1-4 中任一项所记载的组合物, 除去涂膜中的分散介质, 接着用热和/或光处理该涂膜。

6. 多晶硅膜的形成方法, 其特征在于, 形成包含硅粒子和分散介质的组合物的涂膜, 接着在该涂膜上, 在溶剂的存在下或不存在下, 涂布选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ 表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_{2j} 表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k 表示的氢化笼状硅烷化合物的至少 1 种硅烷化合物, 其中 i 为 2-8 的整数, j 为 3-10 的整数, k 为 6-10 的偶数, 接着采用热和/或光处理所获得的涂膜。

7. 根据权利要求 6 所记载的方法, 上述硅粒子为结晶性的。

8. 根据权利要求 6 或 7 所记载的方法, 上述硅粒子为 i 型、 p 型或 n 型的。

9. 根据权利要求 6 或 7 所记载的方法, 上述硅粒子经过了热等离子处理。

硅膜形成用组合物和硅膜的形成方法

技术领域

本发明涉及硅膜形成用组合物和硅膜的形成方法。更详细地讲，涉及含有特定硅粒子的硅膜形成用组合物和使用该组合物形成多晶硅膜的方法。

背景技术

过去，作为用于太阳能电池制造的无定形硅膜和多晶硅膜等的形成方法，利用甲硅烷气体和乙硅烷气体的热 CVD(化学汽相淀积法)法、等离子 CVD 法或者光 CVD 法等。一般地为了形成聚硅膜广泛使用热 CVD(参照 J. Vac. Sci. Technology., 14 卷 1082 页(1977 年))法；为了形成无定形硅膜广泛使用等离子 CVD(参照 Solid State Com., 17 卷 1193 页(1975 年))法。

可是，在采用这些 CVD 法形成硅膜时，由于使用气相反应，因此发生在气相下因硅粒子副产物导致的装置污染和杂质生成等，成品率低；由于原料为气体状，因此在表面有凹凸的基底上难得到均匀膜厚的膜；由于膜的形成速度慢，因此生产率低；在等离子 CVD 法中，需要复杂而高价的高频发生装置和真空装置等。由于具有上述等等的问题，因此期待进一步的改良。

另外，在材料方面，由于使用毒性、反应性高的气体状的氢化硅，因此不仅操作上有难点，而且由于是气体状，因此需要密闭状的真空装置。一般地这些装置是大型的，因此装置本身不仅高价，而且由于在真空系统和等离子系统等中消耗很多的能量，因此导致制品的成本高。

近年，对此提出了不使用真空系统而是涂布液体状的氢化硅的方法。特开平 1-29661 号公报公开了将气体状的原料在冷却的基底上液体化并使之吸附，使之与活性的原子状的氢发生化学反应，从而形成硅系薄膜的方法，但由于持续进行原料氢化硅的汽化和冷却，因此不仅需要复杂的装置，而且膜厚的控制困难，存在这一问题。

又，特开平 7-267621 号公报公开了在基底上涂布低分子量的液体状氢化硅的方法，但该方法由于体系不稳定，因此在操作上有难点的

同时，由于是液体状，因此在应用于大面积基底の場合，得到均匀的膜厚是困难的。

另一方面，英国专利 GB-2077710A 中报告了固体状的氢化硅聚合物的例子，但由于对溶剂不溶，因此采用涂覆法不能形成膜。

再有，用于太阳能电池等的多晶硅膜的制造，主流是，采用以甲硅烷气体或乙硅烷气体为原料的热 CVD 法 (J. Vac. Sci. Technology., 14 卷 1082 页(1977 年)等)进行,或者采用等离子 CVD 法(Solid State Com., 17 卷 1193 页(1975 年)等)等首先形成无定形膜,接着采用激光热处理或氢等离子体处理等变换为多晶硅膜的方法来进行。在利用这样的热或等离子 CVD 法形成硅膜时, ①由于使用气相反应,因此在气相下产生硅粒子,装置的污染和杂质产生,据此成品率变低; ②由于原料为气体状,因此在表面有凹凸的基底上难形成均匀膜厚的硅膜; ③由于膜的形成速度慢,因此生产率低; ④在等离子 CVD 法中,需要复杂而高价的高频发生装置和真空装置等。由于具有上述等等的问题,因此期待进一步的改良。

发明内容

本发明目的在于,消除上述的现有技术的缺点,提供用于高效且简便地形成具有所希望的膜厚的多晶硅膜的组合物和方法。

本发明其他目的和优点由以下的说明明确。

根据本发明,本发明的上述目的和优点,第一,通过含有硅粒子和分散介质的硅膜形成用组合物来达到。

又,本发明的上述目的和优点,第二,通过在基底上形成上述硅膜形成用组合物的涂膜,接着进行瞬间熔融、热处理或者光处理的硅膜的形成方法来达到。

附图简述

图 1 是表示用于制造用于本发明的硅粒子的热等离子处理装置的截面构成的说明图。

发明的具体实施方式

以下详细说明本发明。

本发明的硅膜形成用组合物含有硅粒子和分散介质。

作为上述硅粒子,只要不损害本发明目的和效果,无论怎样的都能使用,但优选是多晶或单晶,并且为高纯度。这样的硅粒子,例如

通过粉碎处理多晶或单晶硅的锭而能够制造，又，将这样粉碎处理而得到的粉碎硅再付诸于热等离子处理而能够制造。作为这里能使用的锭，可列举出高纯度的 i 型硅锭、n 型硅锭和 p 型硅锭。

上述 i 型硅锭优选为高纯度，例如优选纯度 99.99% 或以上的，更优选为纯度 99.9999% 或以上。

又，作为上述 n 型硅锭，例如可为掺杂了氮原子、磷原子、砷原子的硅锭。这些掺杂原子之中，优选磷原子。作为掺杂量，通常为 10^{10} - 10^{21} atom/cm³ 左右，优选为 10^{15} - 10^{20} atom/cm³。通过定为该范围的掺杂量，能够将所形成的硅膜制成显示合适的电特性的 n 型半导体膜。

作为上述 p 型硅锭，例如可为掺杂了硼原子、镓原子的硅锭。这些掺杂原子之中，优选硼原子。作为掺杂量，通常为 10^{10} - 10^{21} atom/cm³ 左右，优选为 10^{15} - 10^{20} atom/cm³。通过定为该范围的掺杂量，能够将所形成的硅膜制成显示合适的电特性的 p 型半导体膜。

在粉碎上述的硅锭时，可以采取干式粉碎或湿式粉碎中任意的办法。

将粉碎硅用作为本发明的硅粒子的场合，如果采用经干式粉碎预粉碎到适当的大小后，再使用本发明硅膜形成用组合物中所需含有的分散介质，进行湿式粉碎的方法，则在粉碎处理终了后可原样地直接制成本发明的硅膜形成用组合物，是便利的。

在上述干式粉碎之时，可使用片压碎机、锤式压碎机、切削磨碎机 (cutter mill) 等，用公知的方法实施。在这样的预粉碎中，作为硅粒子的粒径，优选为 10-500 μm 左右、更优选为 50-300 μm 左右对后面的工序是便利的。

在上述干式粉碎处理终了后，并且上述湿式粉碎的处理前，使用适当的洗涤剂洗涤为好。通过该洗涤处理，能够除去在干式粉碎处理中形成于硅粒子表面的氧化硅等硅变质型化合物或在粉碎时混入的金属和金属化合物等杂质，能够使本发明的组合物所含有的硅粒子为更高的纯度。作为上述洗涤处理，例如可采用 RCA 洗涤法 (参照 RCA Review, 1970 (Jun), 187 页) 或使用了王水、氢氟酸水溶液等适宜的洗涤剂的洗涤法，另外，还能够组合这些方法来使用。

在上述湿式粉碎之时，可使用珠磨机、球磨机、高压液液冲撞型磨机等用公知的方法实施。作为在湿式粉碎时使用的介质，可使用希

望在后述的本发明组合物中含有的分散介质。

湿式粉碎后的硅粒子粒径，可调整成希望在本发明的硅膜形成用组合物中含有的硅粒子的粒径。

本发明的硅膜形成用组合物中所含有的硅粒子粒径，根据所希望的膜厚等可定为适宜的值。例如，可定为 $0.001-20\mu\text{m}$ ，进一步可定为 $0.005-10\mu\text{m}$ ，再进一步可定为 $0.01-5\mu\text{m}$ 。

又，在将粉碎硅再付诸于热等离子处理后用作为本发明的硅粒子的场合，可首先与上述同样，将上述的硅锭采用干式粉碎或湿式粉碎等任意的的方法粉碎，得到粉碎硅。根据场合不同也可采取经干式粉碎预粉碎到适当的大小后，再另行进行干式粉碎的方法或使用分散介质进行湿式粉碎的方法。

在上述的干式的预粉碎时，可使用块压破碎机、锤式压碎机、切削磨碎机等，用公知的方法实施。在这样的预粉碎中，作为硅粒子的粒径，定为 $10-5000\mu\text{m}$ 左右、优选定为 $50-1000\mu\text{m}$ 左右对后面的工序是便利的。

如前所述，在干式的预粉碎后再进行干式粉碎时，使用珠磨机、球磨机等，又，在干式的预粉碎后再进行湿式粉碎时，使用珠磨机、球磨机、高压液液冲撞型磨机等，并分别用公知的方法而可实施。作为在湿式粉碎时使用的介质，可使用希望在后述的本发明组合物中含有的分散介质。

上述粉碎处理终了后，由于与上述同样的原因，使用如上述那样的适当的洗涤剂洗涤为优选的。

再者，适用于热等离子法的上述粉碎硅的平均粒径，通常为 $0.01-1000\mu\text{m}$ ，优选为 $0.1-100\mu\text{m}$ ，更优选为 $1-30\mu\text{m}$ 。

将这样得到的粉碎硅付诸于热等离子处理。

即，这样得到的粉碎硅送至热等离子处理工序。在热等离子处理中例如可使用特开 2000-219901 号公报所显示的热等离子处理装置。

图 1 所示的热等离子处理装置 10 具有：具有等离子室 12a 的等离子焰炬 12、石英双层管 14、冷却双层管 16、急冷管 18、粉碎硅供给装置 20、制品回收部 22。

在此，等离子焰炬 12 具有：构成使内部发生热等离子体（等离子焰）13 的等离子室 12a 的石英管 12b、安装于该石英管 12b 外侧的高

频发信用线圈 12c、设于该高频发信用线圈 12c 外侧的冷却用外套管 12d、设于该石英管 12b 上部并在喷出方向为切线方向、轴向和径向的这 3 个方向喷出等离子体用气体的气体喷出口 12e、向形成于等离子室 12a 内的热等离子体 13 供给粉碎硅的供给口 12f。等离子焰炬 12 的构成是：为石英管 12b 和外套管 12d 的双层管，在其间夹插有线圈 12c，但线圈 12c 可以卷绕在外侧，该焰炬也可以是 3 层或以上的多层管构造，另外，其尺寸也不特别限制。另外，气体喷出口 12e 的等离子体用气体的喷出方向也不限定于 3 个方向，使之向各种方向喷出也可以。

气体喷出口 12e 在等离子焰炬 12 的外上侧上与 1 个或多个气体供给源 12g 连接。当从气体供给源 12g 向气体喷出口 12e 供给等离子体用气体时，从气体喷出口 12e 向等离子室 12a 从上述 3 个方向喷出等离子体用气体，该喷出的等离子体用气体，利用由高频 (RF) 电源施加了高频电压的高频发信用线圈 12c 等离子化，在等离子焰炬 12 的等离子室 12a 内形成热等离子体 13。再者，从气体喷出口 12e 供给的等离子体用气体，限于氩、氦等稀有气体、氢、氮等气体以及它们的混合气体。又，从气体喷出口 12e 供给的上述气体的供给量根据等离子室 12a 的尺寸、热等离子体 13 的性状、粉碎硅的处理量等适宜选择即可。又，施加于高频发信用线圈 12c 的高频电压的高频 (频率) 和电压 (或电力) 不特别限制，根据热等离子体 13 的温度等性状等适宜选择即可。

在此，这样形成的热等离子体 13 的温度需要将粉碎硅气相化，因此需要为该硅的沸点或以上。

再者，热等离子体 13 的温度越高，粉碎硅的气相化越容易，因此热等离子体 13 的温度越高越好，不特别限定。

例如，具体讲，使热等离子体 13 的温度为 6000℃ 或以上也可以。另一方面，上限也不特别限制，由于测量困难，因此决定上限困难，理论上可认为达到 10000℃ 左右。

另外，热等离子体 13 的气氛不特别限制，但优选大气压或以下的气氛、即大气压气氛或者减压气氛。作为热等离子体 13 的大气压或以下的气氛，不特别限制，但优选为 200Torr-600Torr。

粉碎硅的供给口 12f 也在等离子焰炬 12 的外上侧上与粉碎硅供给装置 20 连接。从粉碎硅供给装置 20 向供给口 12f，使粉碎硅由载气担

载而导入到热等离子体中。粉碎硅的担载用载气限于氩、氦等稀有气体、氢、氮等气体以及它们的混合气体。再者，将等离子体用气体或者其一部分（混合前的气体的1种或2种或以上）用作为粉碎硅的担载用载气也可以。这样，导入到热等离子体13中的粉碎硅，被热等离子体13的热加热，瞬间内气体化，致使在热等离子体13中粉碎硅以气相状态存在。在此，从供给口12f供给的粉碎硅的供给量、以及担载粉碎硅的载气的种类和供给量等也不特别限制，根据热等离子体13的性状、粉碎硅的处理量等适宜选择即可。

石英双层管14设于等离子焰炬12的下侧，在内部具有：构成从热等离子体13导出被热等离子体13气相化的粉碎硅的气体并进行第1次冷却的冷却室14a的、比等离子焰炬12的石英管12b直径稍大的石英管14b、和设于该石英管14b外侧的冷却用外套管14c。冷却双层管16设于石英双层管14下侧，在内部具有：构成将在石英双层管14中被第1次冷却的气相、液相或固相的硅再进行第2次冷却的冷却室16a的、与石英双层管14的石英管14b直径大致相同的内管16b、和设于该内管16b外侧的冷却用外套管16c。

急冷管18设于冷却双层管16下侧，在内部具有：构成将在冷却双层管16中被第2次冷却的气相、液相或固相的硅急冷而生成用于本发明的硅粒子的硅粒子生成室18a的、直径比冷却双层管16的石英管16b大得多的内管18b、和设于该内管18b外侧的冷却用外套管18c。在该急冷管18的硅粒子生成室18a中，急冷在冷却双层管16中被第2次冷却的气相或液相的硅，由气相或液相硅一气而成地生成比固相粉碎硅更微细化的、即用于本发明的被热等离子处理的硅粒子。

在此，急冷气相或液相状态的硅的急冷管18的硅粒子生成室18a内的气氛，为了抑制或防止硅的氧化、即金属硅的氧化物的生成，优选为不活性气氛或者还原性气氛。在此，作为不活性气氛或者还原性气氛不特别限制，例如可列举出氩(Ar)、氦(He)、氮(N₂)的至少1种不活性气体气氛、或者在这些不活性气体中含有氢(H₂)的气氛，具体可列举出以氩气氛和氦气氛等稀有气体气氛为首、氮气气氛和氩或氮与氮气的混合气体气氛等不活性气氛、含氢的氩气氛、含氢的氮气气氛、含氢的氮气气氛等还原性气氛，又，其还原性的程度也不特别限制。再有，石英双层管14、冷却双层管16和急冷管18也与等离子

焰炬 12 同样，为双层管构成，但本发明不限于于此，也可以是 3 层或以上的多层管构成，又，其尺寸也不特别限制。

制品回收部 22 是回收在急冷管 18 的硅粒子生成室 18a 中生成的付诸于热等离子处理的硅粒子的部分，设于急冷管 18 的外侧下部，具有：与硅粒子生成室 18a 连通的回收室 22a、设于回收室 22a 与硅粒子生成室 18a 的连通部之间，将硅粒子与载气和等离子体用气体等的流动化气体分离并回收的过滤器 22b、在吸引上述流动化气体的同时吸引硅粒子生成室 18a 内的硅粒子，并只吸引排出被过滤器 22b 分离的上述流动化气体的气体吸引排出口 22c。

该气体吸引排出口 22c 在制品回收部 22 的外上侧与气体吸引源 22d 连接。利用气体吸引源 22d 经气体吸引口 22c 吸引的流动化气体由用于发生热等离子体 13 的氩和氮等等离子体用气体和氩等的粉碎硅的载气构成，从硅粒子生成室 18a 与硅粒子一起被吸引到制品回收部 22，但在硅粒子生成室 18a 生成的粒子通过过滤器 22b 被完全地回收回到回收室 22a，从气体吸引排出口 22c 只排出被过滤器 22b 分离的流动化气体。

再者，粉碎硅供给装置 20 是使氩等载气担载粉碎硅，供给到等离子焰炬 12 的热等离子体 13 的装置，具有：储藏粉碎硅的储藏室、使载气担载储藏于该储藏室的粉碎硅的混合室、向该混合室供给载气的气体供给源等。图示例子的用于制造硅粒子的热等离子处理装置 10 具有：为了在将粉碎硅气相化的等离子焰炬 12 和急冷气相的粉碎硅并生成硅粒子的急冷管 18 之间进行中间冷却而进行第 1 次和第 2 次冷却的 2 步冷却的石英双层管 14 和冷却双层管 16，但既可以完全没有这些中间冷却手段，也可以具有进行 1 步中间冷却的手段，还可以具有进行 3 步或以上的中间冷却的手段。

实施本发明的硅粒子制造过程的热等离子处理工序的热等离子处理装置，基本上如以上那样地构成，以下关于其作用和用于制造硅粒子的热等离子处理工序进行说明。

起初，上述那样得到的粉碎硅被送到热等离子处理工序，供给到图 1 所示的热等离子处理装置 10 的粉碎硅供给装置 20。此时，在热等离子处理装置 10 中，对等离子焰炬 12 的高频发信用（信用）线圈 12c 施加规定的高频电压，从气体喷出口 12e 喷出由气体供给源 12g

供给的等离子体用气体,在等离子室 12a 内发生并维持热等离子体(等离子焰) 13。

接着,从粉碎硅供给装置 20 通过供给口 12f,向在等离子室 12a 内形成的热等离子体 13 供给粉碎硅,该粉碎硅蒸发,成为气相状态。这样,借助热等离子体 13 而成为气相状态的粉碎硅,从等离子室 12a 下降,从热等离子体 13 脱离出来,进入到石英双层管 14 的冷却室 14a,被第 1 次冷却,再下降,进入到冷却双层管 16 的冷却室 16a,被第 2 次冷却。

接着,被第 2 次冷却成为气相状态或者一部分液相状态的粉碎硅再下降,进入到冷却管 18 的硅粒子生成室 18a。

硅粒子生成室 18a 的尺寸与冷却双层管 16 的冷却室 16a 尺寸相比非常之大,因此进入到硅粒子生成室 18a 的成为气相状态或者一部分液相状态的硅被急冷,一气而成地凝固,生成比作为原料的粉碎硅微细化的、即比粉碎硅的粒径小的、例如十几分之一的粒径的付诸于热等离子处理的硅粒子。

如上述那样,在付诸于热等离子处理的硅粒子的制造方法中,不限于石英双层管 14 和冷却双层管 16 而构成的 2 步中间冷却,无论是 1 步的中间冷却还是 3 步或以上的中间冷却都可以。

付诸于热等离子处理的硅粒子的制造方法,基本上如以上那样地构成。

本发明的硅膜形成用组合物所含有的付诸于热等离子处理的硅粒子的粒径,可根据所要求的膜厚等定为适宜的值。例如,可定为 0.001-10 μm ,进一步可定为 0.005-5 μm ,更进一步可定为 0.01-1 μm 。

作为本发明的硅膜形成用组合物所含有的分散介质,使用分散上述的硅粒子并且不与硅粒子反应的分散介质。例如可列举出正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氢化萘、十氢化萘、鲨烯等烃系溶剂;二乙基醚、二丙基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二甘醇甲基乙基醚、四氢吡喃四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、对二噁烷、四氢吡喃等的醚系溶剂;以及碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷

酮、二甲基甲酰胺、乙腈等极性溶剂。这些之中，从该溶液的稳定性方面出发，优选烃系溶剂。这些溶剂可单独地或以2种或以上的混合物的形式使用。

本发明的硅膜形成用组合物所含有的硅粒子的含量，可根据所要求的膜厚等定为适宜的值。例如，相对于组合物的总量可定为1-50质量%，进一步可定为5-25质量%。

本发明的硅膜形成用组合物，如上述的那样，是含有硅粒子和分散介质的组合物，但进一步地可含有选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ （其中 i 为2-8的整数）表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_{2j} （其中 j 为3-10的整数）表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k （其中 k 为6-10的偶数）表示的氢化笼状硅烷化合物的至少1种硅烷化合物。再者，所谓“笼状”意指含有プリズマン骨架、キューバン骨架、五棱柱型骨架等的形状。

作为这样的硅烷化合物，特别优选选自环戊硅烷、环己硅烷和甲基硅烷基环戊硅烷的至少1种化合物。

这些硅烷化合物，经由用二苯基二氯硅烷制造的十苯基环戊硅烷和十二苯基环戊硅烷而可制造。

这些硅烷化合物，可单独地或以2种或以上的混合物的形式使用。

作为这样的硅烷化合物的使用量，相对于本发明的硅膜形成用组合物的总量，可定为30质量%或以下，进一步可定为10质量%或以下。

在不损害本发明目的和功能的范围，可根据需要进一步在本发明的硅膜形成用组合物中添加表面活性剂。这样的表面活性剂可以是阳离子系、阴离子系、两性离子系或者非离子系。这之中，从改善组合物对涂布对象物的润湿性、改良涂布的膜的流平性、有效防止涂膜发生疙瘩、发生桔皮现象等出发，优选使用非离子系表面活性剂。

下面说明本发明的硅膜的形成方法。

本发明的硅膜的形成方法，例如在以下的方案下进行为好。

(1) 在基体上形成含有硅粒子和分散介质的组合物的涂膜，接着进行熔融粘结的、多晶硅膜的形成方法。

(2) 在基体上形成含有硅粒子和分散介质的组合物的涂膜，接着在溶剂的存在下或不存在下，涂布选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ （其中 i 为2-8的整数）表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_{2j} （其中 j 为3-10的整

数)表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k (其中 k 为 6-10 的偶数)表示的氢化笼状硅烷化合物的至少 1 种硅烷化合物,接着经热和/或光进行处理的、多晶硅膜的形成方法。

(3) 以在基体上形成含有硅粒子、分散介质和选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ (其中 i 为 2-8 的整数)表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_{2j} (其中 j 为 3-10 的整数)表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k (其中 k 为 6-10 的偶数)表示的氢化笼状硅烷化合物的至少 1 种硅烷化合物的组合物的涂膜,接着经热和/或光进行处理为特征的、多晶硅膜的形成方法。

在上述(1)方案中,作为可使用的基体不特别限定。形成涂膜的基底既可以是平面,也可以是有台阶高差的非平面,其形态并不特别限定。

作为基底的材质的具体例子,可列举出玻璃、金属、塑料、陶瓷等。作为玻璃,例如可使用石英玻璃、硼硅酸玻璃、钠钙玻璃、铅玻璃、镧系玻璃等。作为金属,例如可使用金、银、铜、镍、硅、铝、铁和不锈钢等。作为塑料,例如可使用聚酰亚胺、聚醚砜、降冰片烯系开环聚合物及其氢加成物等。再有,这些基底的形状为块状、板状、薄膜形状等,并不特别限制。

为了在上述的基体上形成含有硅粒子和分散介质的组合物的涂膜,例如采用喷涂法、辊涂法、幕式淋涂法、旋涂法、线涂法(wire coating)、筛网印刷法、胶版印刷法、喷墨法等适宜的方法涂布后,通过除去分散介质,而可实施。

涂膜形成工序在非氧化性气氛下实施为好。为了实现这样的气氛,如果制成实质上不含有氧、二氧化碳等氧化性物质的气氛为好,具体地,可优选使用氮、氢、稀有气体和它们的混合气体中的气氛。

在上述除去分散介质的工序中,可以通过在室温下静置来等待分散介质自然蒸发散去,但通过加热能够更有效地除去分散介质。在除去分散介质的工序中进行加热的场合,使用烘箱、加热板等适当的加热器具,在通常 100-400℃左右的温度下加热 1-120 分钟左右即可充分。

涂膜的膜厚,根据本发明的硅膜形成用组合物所含有的硅粒子的粒径不同而不一样,但例如可定为 0.001-10 μm ,优选按达到 0.01-5

μm 的程度进行涂布。再者，上述膜厚应理解成为除去分散介质后的膜厚。

这样形成的涂膜，接着通过熔融粘结，可制成多晶硅膜。

在此，所谓熔融结合，是指使涂膜中所含有的硅粒子的至少表层部在短时间内熔融，与邻接的其他硅粒子结合，据此作为整体形成硅膜。

为进行这样的熔融结合，例如除了氩、氦、氙等稀有气体的放电光以外，还能够通过以 YAG 激光器、氩激光器、二氧化碳激光器、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl 等激基激光器等为光源的光照射来实施。作为这些光源，优选使用 10-5000W 功率的。通常 100-1000W 即充分。这些光源的波长优选为 170nm-600nm。

又，利用脉冲宽度 1.5ms 以下的闪光发光也能够实现熔融结合。

闪光的照射可采用闪光放电灯（或闪光灯）进行。作为闪光放电灯，例如使用封入了发光用稀有气体的、由石英玻璃的棒状放电容器构成的放电灯。作为这些闪光放电灯，例如，优选使用在电流密度 $1.5-3.0\text{kA}/\text{cm}^2$ 下进行 1 次闪光发光的放电灯。其例子例如在特开 2001-185088 号公报中公开了。照射次数可为 1 次至多次。照射时的温度例如可在 -273°C 至 1000°C 的宽范围。又，照射时的气氛未特别限定，但在非氧化性气氛下实施为好。作为非氧化性气氛使用与上述同样的气氛。

在上述方案（2）中，关于可使用的基体、以及在基体上形成含有硅粒子和分散介质的组合物的涂膜的方法，与（1）方案的情况相同。

接着，在溶剂的存在下或不存在下，在上述涂膜上涂布选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ （其中 i 为 2-8 的整数）表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_2 （其中 j 为 3-10 的整数）表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k （其中 k 为 6-10 的偶数）表示的氢化笼状硅烷化合物的至少 1 种硅烷化合物。作为上述硅烷化合物，优选选自环戊硅烷、环己硅烷和甲基硅烷基环戊硅烷的至少 1 种化合物。

作为在涂布上述硅烷化合物时可使用的溶剂，可使用与上述的本发明的硅膜形成用组合物能够含有的分散介质同样的物质。使用溶剂的场合，溶液中的硅烷化合物的浓度可定为 1-30 质量%。

在涂布这样的组合物时，可与在上述（1）方案中涂布含有硅粒子

和分散介质的组合物的情况同样地实施。

硅烷化合物的涂布量优选定为，使在除去溶剂后至少全部的硅粒子埋没于硅烷化合物中的量。

如上述那样形成的涂膜，接着通过实施光和/或热处理可制成多晶硅膜。

在上述光处理时，除了可见光、紫外线、远紫外线以外，低压或高压的水银灯、氙灯或者氩、氦、氙等稀有气体的放电光以外，还能够将YAG激光器、氩激光器、二氧化碳激光器、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等激基激光器等作为光源使用。作为这些光源，优选使用10-5000W功率的。通常100-1000W即充分。这些光源的波长，如果涂膜中的聚硅烷化合物对其无论多少都吸收的话，则不特别限定，但优选为170nm-600nm。

又，上述热处理，优选在100-1000℃、更优选在200-850℃、进一步优选在300℃-500℃下进行。热处理的加热时间优选为10-120分，更优选为15-60分。

上述光处理和/或热处理在非氧化性气氛下进行为好，进一步优选在氩、氦、含有氩的氦或含有氩的氦的气氛下进行。

在上述(3)方案中，可使用的基体与上述(1)方案的情况同样。

作为在基体上形成含有硅粒子、分散介质和选自用式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ （其中 i 为2-8的整数）表示的氢化链状硅烷化合物、用式 Si_jH_{2j} （其中 j 为3-10的整数）表示的氢化环状硅烷化合物、和用式 Si_kH_k （其中 k 为6-10的偶数）表示的氢化笼状硅烷化合物的至少1种硅烷化合物的组合物的涂膜时的涂布方法，可与在上述(1)方案中涂布含有硅粒子和分散介质的组合物的情况同样地实施。

如上述那样形成的涂膜，接着通过实施光和/或热处理而可制成多晶硅膜。在上述光和/或热处理时，可在与上述(2)方案的情况同样的条件下实施。

以下通过实施例详细叙述本发明。本发明毫不被这些实施例限定。

实施例

实施例中的棋盘格子剥离试验和电阻率为以下那样测定的值。

附着力（棋盘格子剥离试验）：

附着力通过依据 JIS K-5400 标准进行棋盘格子剥离试验来评价。记录了 100 个棋盘格子中不剥离而残留的棋盘格子的数目。

电阻率：

使用 NPS (株) 制的电阻率测定器“Σ-5”测定了硅膜的电阻率。对于同一硅膜，用在不同的位置处 10 个点的测定值的平均值作为电阻率。

合成例 1

用氩气置换安装了温度计、冷却冷凝器、滴液漏斗和搅拌装置的内容量为 3L 的 4 口烧瓶内的空气后，装入干燥的四氢呋喃 1L 和锂金属 18.3g，用氩气鼓泡。

一边在 0℃ 搅拌该悬浮液，一边用滴液漏斗滴加二苯基二氯硅烷 333g，滴加终了后，在室温下再继续搅拌 12 小时直到锂金属完全消失。将反应混合物注入到 5L 的冰水中，使反应生成物沉淀。过滤出该沉淀物，用水充分地洗涤后，用环己烷洗涤，通过真空干燥，得到白色固体 140g。将该白色固体 100g 和干燥过的环己烷 1000mL 装入 2 L 的烧瓶，加入氯化铝 4g，一边搅拌一边鼓入在室温下干燥过的氯化氢气体 8 小时。

在此，另行地将氢化锂铝 40g 和二乙基醚 400mL 装入 3L 的烧瓶，一边在氩气氛下、0℃ 进行搅拌，一边加入上述反应混合物，在同一温度下搅拌 1 小时后，再在室温下继续搅拌 12 小时。

从反应混合物除去副产物后，在 70℃、10mmHg 下进行减压蒸馏，结果得到 10g 无色的液体。该物质从 IR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、GC-MS 各光谱判定是环戊硅烷。将该环戊硅烷 10g 放入 100mL 的烧瓶，一边在氩气氛下搅拌，一边照射 20 分钟 500W 的高压水银灯后，在用二甲苯 90g 稀释时产生白色沉淀，过滤该沉淀物，调制二甲苯可溶性的硅烷系涂布液。

合成例 2

将经干式粉碎的单晶硅锭（电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）的平均粒径 8mm 的硅粉再装入到不锈钢制的球磨机，在氩气氛中、室温下干式粉碎 8 小时，得到平均粒子粒径 5 μm 的硅微粒子。用 1% 浓度的氢氟酸洗涤在此得到的平均粒子粒径 5 μm 的硅微粒子，再用离子交换水洗涤粒子后，在 30℃ 进行真空干燥。

接着,使用图1所示的热等离子处理装置10,制造了硅粒子。在此,在图1所示的热等离子处理装置10中,等离子焰炬12的石英管12b、石英双层管14的石英管14b、冷却双层管16的内管16b和急冷管18的内管18b的尺寸分别为:内径55mm长220mm、内径120mm长250mm、内径120mm长100mm和内径400mm长900mm。

又,在等离子焰炬12的高频发信用线圈12c上施加约4MHz、约6kV的高频电压,从气体喷出口12e喷出的等离子体用气体使用了氩100升/分、氢10升/分的混合气体。

此时,在等离子焰炬12的等离子室12a形成的热等离子体13的气氛为约450Torr的减压气氛。又,粉碎硅被作为载气的5升/分的氩担载,以10g/小时的比例从等离子焰炬12的供给口12f供给到热等离子体13中。又,急冷管18的硅粒子生成室18a内的气氛为由含氢的氩构成的还原性气氛。

这样制造的硅粒子的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

合成例3

将经干式粉碎的多晶硅(电阻率 $3.3\times 10^3\Omega\text{cm}$)的平均粒径9mm的硅粉再装入到不锈钢制的球磨机,在氩气氛中、室温下干式粉碎8小时,得到平均粒子粒径 $6\mu\text{m}$ 的硅微粒子。用1%浓度的氢氟酸洗涤在此得到的平均粒子粒径 $6\mu\text{m}$ 的硅微粒子,再用离子交换水洗涤粒子后,在 30°C 进行真空干燥。

接着,使用图1所示的热等离子处理装置10,与合成例2同样地制造了硅粒子。

这样制造的硅粒子的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 。

实施例1

将经干式粉碎的单晶硅锭(电阻率 $2\times 10^3\Omega\text{cm}$)的平均粒径 $100\mu\text{m}$ 的硅粉用王水洗涤后,再用1%浓度的氢氟酸洗涤,将其60g、脱气过的二甲苯340g和 CCl_4 60g装入氮化硅制的珠磨机,在氩气氛中、 60°C 湿式粉碎50分,得到平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 的硅微粒子的二甲苯分散液。在氩气氛中使用线涂布器在玻璃基底上涂布该分散液,在 200°C 干燥30分,形成由硅微粒子构成的膜。再在该涂膜上用浸涂机涂布在上述合成例1中得到的涂布液,在 200°C 干燥30分钟后,再在 400°C 烧成30分,使硅微粒子接合。这样得到的硅膜的膜厚为 $5.4\mu\text{m}$ 。对硅膜

的附着力进行棋盘格子剥离试验的结果,100个棋盘格子中100个未剥离而残留。又,在该硅膜的XRD分析中,在 28.5° 显示归属于(111)的峰,在 47.4° 显示归属于(220)的峰,在 56.3° 显示归属于(311)的峰,在 69.3° 显示归属于(400)的峰,判定为多晶体。又,在ESCA分析中在99eV处观察到归属于金属Si的峰。该硅膜的电阻率为 $1.5 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 。

实施例 2

代替实施例 1 中使用的单晶硅锭,使用以 10^{17}atom/cm^3 的浓度掺杂了磷原子的n型锭(电阻率 $0.1 \Omega \text{cm}$),其他与实施例 1 同样,形成了膜厚 $5.8 \mu\text{m}$ 的硅膜。对于得到的硅膜进行了附着力评价、电阻率评价,结果示于表 1。

实施例 3

代替实施例 2 中使用的n型锭,使用以 10^{18}atom/cm^3 的浓度掺杂了硼原子的p型锭(电阻率 $0.5 \Omega \text{cm}$),其他与实施例 1 同样,形成了膜厚 $5.6 \mu\text{m}$ 的硅膜。对于得到的硅膜进行了附着力评价、电阻率评价,结果示于表 1。

实施例 4

与实施例 1 同样,将经干式粉碎的单晶硅锭(电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)的平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 的硅粉用王水洗涤后,再用1%浓度的氢氟酸洗涤,将其60g、脱气过的二甲苯340g和 CCl_4 60g装入氮化硅制的珠磨机,在氮气气氛中、 60°C 湿式粉碎50分,得到平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 的硅微粒子的二甲苯分散液。在氮气气氛中使用线涂布器在玻璃基底上涂布该分散液,在 200°C 干燥30分,形成由硅微粒子构成的膜。向该硅膜照射 3700J/m^2 的波长308nm的XeCl激基激光,使硅微粒子熔融结合。对于激光照射后的硅膜(膜厚 $5.3 \mu\text{m}$)的附着力进行棋盘格子剥离试验、电阻率评价,结果示于表 1。

实施例 5

代替实施例 4 的XeCl激基激光器,以脉冲宽度0.5mS照射 300000J/m^2 的封入了氙气的闪光灯,使硅微粒子熔融结合。对于激光照射后的硅膜(膜厚 $5.5 \mu\text{m}$)的附着力进行了棋盘格子剥离试验、电阻率评价,结果示于表 1。

实施例 6

将经干式粉碎的单晶硅锭（电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）的平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 的硅粉用王水洗涤后，再用 1% 浓度的氢氟酸洗涤，将其 60g、脱气过的甲苯 400g 和 AIBN 10g 装入氧化锆制的珠磨机，在氮气氛围中、 75°C 湿式粉碎 50 分，得到平均粒径 $0.16 \mu\text{m}$ 的硅微粒子的二甲苯分散液。向该分散液 100g 中加入合成例 1 的硅烷溶液 10g，调制了硅微粒与硅烷的混合分散液。在氮气氛围中使用刮棒涂布器在降冰片烯系聚合物基底上涂布该分散液，在 200°C 干燥 30 分，再在 300°C 烧成 30 分。得到的硅膜的膜厚为 $8.5 \mu\text{m}$ 。进行了该硅膜的附着力、电阻率评价，结果示于表 1。

实施例 7

将经干式粉碎的单晶硅锭（电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）的平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 的硅粉用王水洗涤后，再用 1% 浓度的氢氟酸洗涤，将其 30g、脱气过的二甲苯 270g 和 CCl_4 30g 装入氯化硅制的珠磨机，在氮气氛围中、 60°C 湿式粉碎 20 分，得到平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 的硅微粒子的二甲苯分散液。向该分散液 95g 添加在合成例 1 中得到的硅烷溶液 5g，调制了涂布液。在氮气氛围中使用刮棒涂布器在石英基底上涂布该涂布液，在 200°C 烧成 30 分，再在该硅膜上以 2000rpm 旋涂合成例 1 的硅烷溶液，在 300°C 烧成 30 分。得到的硅膜的膜厚为 $65 \mu\text{m}$ 。进行了该硅膜的附着力、电阻率评价，结果示于表 1。

实施例 8

将经干式粉碎的单晶硅锭（电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）的平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 的硅粉用王水洗涤后，再用 1% 浓度的氢氟酸洗涤，将其 60g、和超纯水 400g 装入氧化锆制的珠磨机，在 60°C 粉碎 60 分。在粉碎中硅与水反应，可发现氢气的产生。粉碎后的平均粒子粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 。在硼硅酸玻璃基底上浸涂该分散液，在 250°C 烧成 30 分，得到膜厚 $20 \mu\text{m}$ 的具有金属光泽的硅膜。对于该硅膜进行了附着力、电阻率评价，结果示于表 1。

实施例 9

将经干式粉碎的单晶硅锭（电阻率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）的平均粒径 8mm 的硅粉再装入不锈钢制的球磨机，在氮气氛围中、室温下干式粉碎 12 小时，得到平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 的硅微粒。用 1% 浓度的氢氟酸洗涤在此得到的平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 的硅微粒，再用离子交换水洗涤粒子后，在 30

℃真空干燥。

对于本粒子 5g，混合在合成例 1 中制作的涂布液 5g 和甲苯 20g，用浸涂机涂布本混合液，在 400℃烧成 30 分，形成膜厚 7 μm 的硅膜。对于该硅膜，进行了附着力、电阻率评价，结果示于表 1。

表 1

	附着力(在棋盘格子剥离试验中残留的棋盘格子数)	电阻率 (Ω cm)
实施例 2	100	1.5×10^2
实施例 3	100	8.1×10^2
实施例 4	100	5.1×10^4
实施例 5	100	2.3×10^4
实施例 6	100	7.2×10^5
实施例 7	100	4.5×10^7
实施例 8	100	8.5×10^{13}
实施例 9	100	4.0×10^2

实施例 10

将在合成例 2 中得到的硅粒子 60g 分散于脱气过的二甲苯 340g 中，在氮气氛中使用线涂布器在玻璃基底上涂布该分散液，在 200℃干燥 30 分，形成了由硅粒子构成的膜。

进一步地在该膜上用旋涂机涂布在合成例 1 中得到的涂布液，在 200℃干燥 30 分后，在 400℃烧成 30 分，使硅粒子接合。这样得到的硅膜的膜厚为 3.1 μm。对于硅膜的附着力进行了棋盘格子剥离试验，结果 100 个棋盘格子中 100 个未剥离而残留。

另外，在 XRD 分析中，在 28.5° 显示归属于 (111) 的峰，在 47.4° 显示归属于 (220) 的峰，在 56.3° 显示归属于 (311) 的峰，在 69.3° 显示归属于 (400) 的峰，判定为多晶体。又，在 ESCA 分析中在 99eV 处观察到归属于金属 Si 的峰。该硅膜的电阻率为 2.9×10^3 Ω cm。

实施例 11

对采用与实施例 10 同样的方法，由平均粒径 0.1 μm 的硅粒子的

二甲苯分散液制作的硅膜，照射 $3700\text{J}/\text{m}^2$ 的波长 308nm 的 XeCl 激基激光，使硅粒子熔融结合。

对于激光照射后的硅膜（膜厚 $3.9\ \mu\text{m}$ ），进行了附着力试验（棋盘格子剥离试验）和电阻率评价，结果示于表 2。

实施例 12

对采用与实施例 10 同样的方法，由平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 的硅粒子的二甲苯分散液制作的硅膜，代替 XeCl 激基激光器，以脉冲宽度 0.5ms 照射 $300000\text{J}/\text{m}^2$ 的封入了氙气的闪光灯，使硅粒子熔融结合。对于激光照射后的硅膜（膜厚 $3.4\ \mu\text{m}$ ），进行了附着力试验（棋盘格子剥离试验）和电阻率评价，结果示于表 2。

实施例 13

向采用与合成例 2 同样的方法制作的平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 的硅粒子 5g 中加入在合成例 1 中制作的硅烷溶液 5g ，调制了硅粒子与硅烷的混合分散液。在氮气气氛中采用刮棒涂布器在降冰片烯系聚合物基底上涂布该分散液，在 200°C 干燥 30 分，再在 300°C 烧成 30 分。得到的硅膜的膜厚为 $4.1\ \mu\text{m}$ 。对于该硅膜，进行了附着力试验（棋盘格子剥离试验）和电阻率评价，结果示于表 2。

实施例 14

采用与实施例 10 同样的方法，在氮气气氛中采用刮棒涂布器在石英基底上涂布平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 的硅粒子的二甲苯分散液，在 200°C 烧成 30 分，再在该硅膜上以 2000rpm 旋涂合成例 1 的硅烷溶液，在 300°C 烧成 30 分。得到的硅膜的膜厚为 $60\ \mu\text{m}$ 。对于该硅膜，进行了附着力试验（棋盘格子剥离试验）和电阻率评价，结果示于表 2。

实施例 15

将在合成例 3 中得到的硅粒子 60g 分散于脱气过的二甲苯 340g 中，在氮气气氛中使用线涂布器在玻璃基底上涂布该分散液，在 200°C 干燥 30 分，形成了由硅粒子构成的膜。

进一步地在该膜上用旋涂机涂布在合成例 1 中得到的涂布液，在 200°C 干燥 30 分后，在 400°C 烧成 30 分，使硅粒子连结。这样得到的硅膜的膜厚为 $3.7\ \mu\text{m}$ 。在 XRD 分析中，在 28.5° 显示归属于 (111) 的峰，在 47.4° 显示归属于 (220) 的峰，在 56.3° 显示归属于 (311) 的峰，在 69.3° 显示归属于 (400) 的峰，判明为多晶体。

对于该硅膜，进行了附着力试验（棋盘格子剥离试验）和电阻率评价，结果示于表2。

表2

	附着力 (棋盘格子剥离试验)	电阻率 (Ωcm)
实施例 11	100	6.2×10^4
实施例 12	100	4.7×10^4
实施例 13	100	4.2×10^5
实施例 14	100	5.5×10^4
实施例 15	100	7.9×10^4

如以上那样，根据本发明，提供了用于高效率并且简便地形成具有所要求的膜厚的多晶硅膜的组合物和方法。

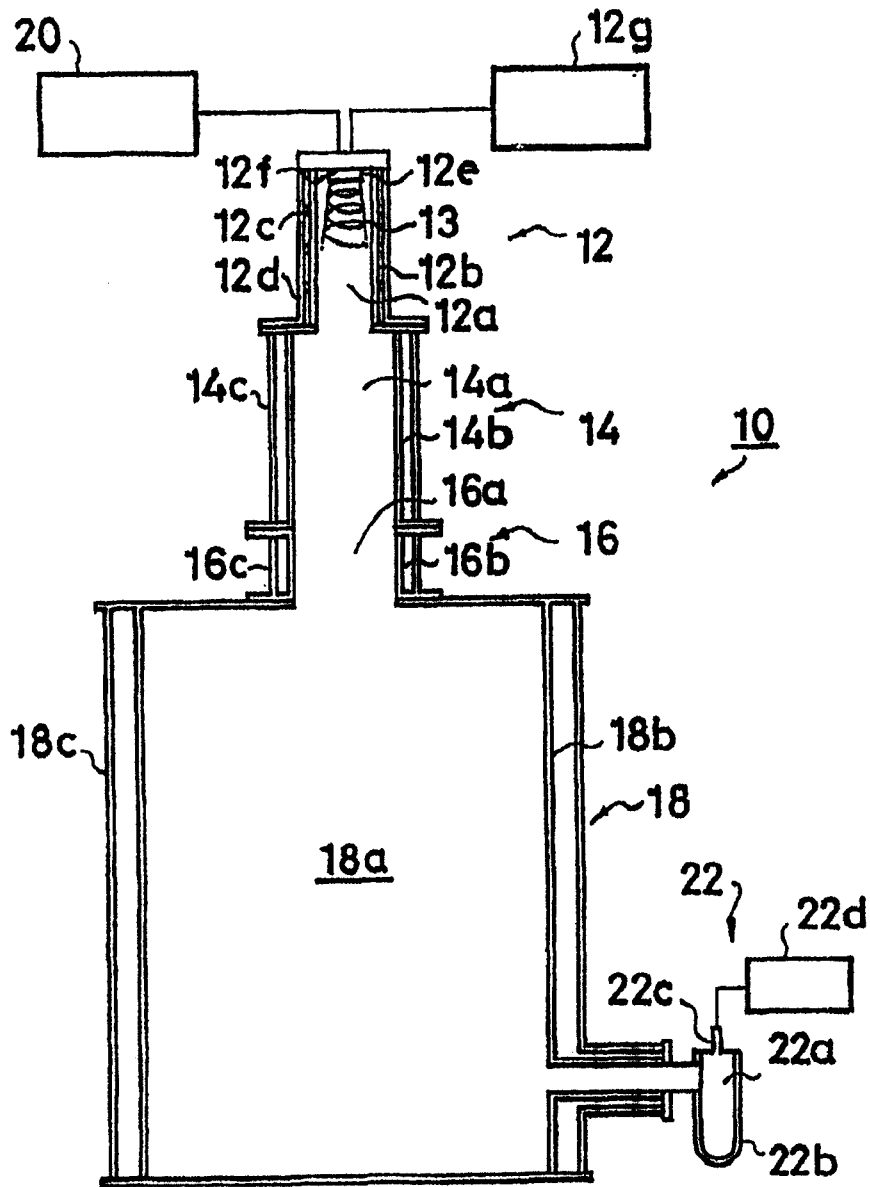


图 1