

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6586420号
(P6586420)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/205	(2006.01)	H01L 21/205
C01B 33/04	(2006.01)	C01B 33/04
C08G 77/60	(2006.01)	C08G 77/60
H01L 21/312	(2006.01)	H01L 21/312
H01L 21/316	(2006.01)	H01L 21/316

請求項の数 18 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-538797 (P2016-538797)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月26日 (2014.11.26)
 (65) 公表番号 特表2017-509138 (P2017-509138A)
 (43) 公表日 平成29年3月30日 (2017.3.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2014/000617
 (87) 國際公開番号 WO2015/085980
 (87) 國際公開日 平成27年6月18日 (2015.6.18)
 審査請求日 平成29年7月10日 (2017.7.10)
 (31) 優先権主張番号 102013020518.2
 (32) 優先日 平成25年12月11日 (2013.12.11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390035448
 フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシェレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘルム＝ヨーネンストラーゼ (番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒドリドシランを含む組成物の重合及びそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用のための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次のステップを含む、ヒドリドシランを含む組成物の重合、並びにそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用のための方法、：

- a) 基材を用意するステップ；
- b) 少なくとも一種の有機及び／または無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシランを含むか、あるいは溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシランを含む組成物を用意するステップ、この際、上記のヒドリドシランは、一般式 $S_{i_1} H_{2n+2}$ ($n \geq 3$) の少なくとも一種の線状及び／もしくは分岐状ヒドロシラン、及び／または一般式 $S_{i_1} H_{2n}$ ($n \geq 3$) の環状ヒドロシランを含む；
- c) ステップ b) からの組成物を音響キャビテーションを用いて重合するステップ；
- d) 基材の表面にステップ c) からの反応生成物をコーティングするステップ。

【請求項 2】

ステップ b) からの組成物が、モル質量が 90 と 305 g / モルの間の少なくとも一種の低級ヒドリドシラン、特にトリシラン、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランまたはネオペンタシランの群からの少なくとも一種の低級ヒドリドシランを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ヒドリドシラン溶液または純粋な液状ヒドリドシランに、少なくとも、モノ - 及び／また

10

20

はジシラン - 及び / またはホウ素含有ドープ物質及び / またはリン含有ドープ物質、及び / または Ar 、 He の群からの希ガス、及び / またはナノパーティクル、及び / または重合開始剤、及び / または触媒、及び / または表面張力変性剤が加えられていることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ c) からの反応生成物が、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を用いてエアロゾルに転換され、及びこれを、ステップ d) によるコーティングのために基材の表面と接触させることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

音響キャビテーションが、磁気ひずみもしくは圧電性超音波源及び / または液体駆動もしくはガス駆動式音響変換器を使って生成されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。 10

【請求項 6】

ステップ c) による重合のための及び / またはステップ c) からの反応生成物をエアロゾルに転換するための超音波源及び / または音響変換器を、ステップ b) 及び / または c) からの組成物と直接接触させるか、または媒介物を介して、ステップ b) 及び / または c) からの組成物と接触させることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

重合及び / またはエアロゾル化を、 - 70 と 155 の間の温度で行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。 20

【請求項 8】

重合及び / またはエアロゾル化を、 - 55 と 150 の間の温度で行うことを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

重合を、 1 マイクロ秒と 15 時間の間の音響照射時間で行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

重合を、 0.05 時間と 12 時間の間の音響照射時間で行うことを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。 30

【請求項 11】

二つの反応容器中で行われ、この際、一方の反応容器では、ステップ c) に従い音響キャビテーションを用いた重合を行い、そしてもう一方の反応容器では、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を用いてエアロゾル形成が行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

一つの装置中で行われ、この際、一つの反応器中で、ステップ c) に従う音響キャビテーションを用いた重合ばかりでなく、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を用いたエアロゾル形成も行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。 40

【請求項 13】

重合速度 (= 単位時間当たりのモル質量 (g / モル) の増加) 、重合収率 (= 高級ヒドリドシランに重合されたモノマー性ヒドリドシランの百分率割合) 、エアロゾル形成速度 (= 単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積) 、及び基材方向のエアロゾル流量 (= 単位面積及び単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積) が、それに加えたナノパーティクルの濃度、原料 (= モノマー性ヒドリドシラン) の残留濃度、運転モード (すなわち連続的かまたはパルスか) 、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を生成する超音波源 / 音響変換器の振幅及び周波数によって、並びに冷却装置を介しても調節されることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 14】

50

20

30

40

50

純粋な液状ヒドロシランの使用の場合には基材を、モル質量が 3 2 g / モルと $1 \cdot 10^6$ g / モルの間のガス状シラン及び / または液状もしくは固形ヒドリドシランでコーティングし、ヒドリドシラン溶液の使用の場合には基材を、ガス状シラン及び / または液状もしくは固形ヒドリドシランと、溶剤 - ヒドリドシラン - エアロゾル液滴の形で存在するガス状シラン及び / またはヒドリドシランとを用いてコーティングすることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 5】

エアロゾル液滴が、反応容器中の閉鎖可能な開口部を通して基材表面の方に向けて案内されることを特徴とする、請求項 4 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 6】

ステップ c) からの反応生成物をエアロゾルに転換する代わりに、その反応生成物を、回転コート法及び / または浸漬コート法及び / またはドクターブレードコート法及び / またはインクジェット印刷を使ってステップ d) に従い基材の表面と接触させることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 並びに 5 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 7】

コーティングの後に、水素含有及び / または低圧雰囲気下に転化を行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 8】

ステップ c) に従い重合する間に、UV 照射を行う及び / または熱エネルギーを供給することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ヒドリドシランを含む組成物の重合のための方法、及びそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用に関する。本発明は更に、上記の方法を可能にする装置、並びに該方法によって製造された層、並びに埋設されたナノパーティクルを含むかもしくは含まない半導体薄層もしくは絶縁性薄層の製造のためのその使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

太陽電池の製造では、少なくとも一つのショットキーまたは p n 接合を有する様々にドーピングされた半導体層が必要である。従来技術より既知なように [WO 2011 / 061106 A2 (特許文献 1)] 、中でも高級シランを含む液状相から非晶質層順列を適当な基材上に堆積することによって、適切なフロント接点及びバック接点を用いて太陽電池として機能する p i n 接合を生成することができる。 p i n 接合をベースとする薄層太陽電池の製造の際には、例えば白リンなどの適当なリン化合物を用いた n - ケイ素層としての個々のドープ層のドーピング、例えばデカボランなどの適切なホウ素化合物を用いた p - ケイ素層として個々のドープ層のドーピングが行われ、この際、上記の適切なリン化合物またはホウ素化合物は液状相に加えられる。これらはそれら自体が液状であることができるか、または液状相中に溶解し得る。真性 (i -) ケイ素層、すなわち非ドープケイ素層の製造の場合には、追加的なドープ物質は添加されない。

【0 0 0 3】

液状シラン (Flulessilican) をベースとするケイ素含有層の製造のためには、一般的に、中でもヒドリドシランを含む組成物が使用される。これらの組成物は、それらを各々の基材上に施与する前に、先ず重合してより高級なヒドリドシランとする。

【0 0 0 4】

一般的に、電磁放射線を用いた重合 (例えば紫外線 (UV) を用いた重合) または熱供給を用いた重合は、原料が、環状モノマー、例えばシクロペンタシラン (Si₅H₁₀) またはシクロヘキサシラン (Si₆H₁₂) からなる場合、開環重合と称される。これらは、光または熱の作用により分裂し、そしてそれらだけでまたは他のヒドリドシランの異なる結合によって、ケイ素及び水素からなる線状の及び / または分岐状のポリマー鎖に転

10

20

30

40

50

化される。生じたヒドリドシランは、一般式 - (SiH₂)_n - によって特徴付けられ、そしてポリシランもしくはオリゴシランとも称される。約302g / モルよりも小さいモル質量（すなわちSi原子数が10以下）のヒドリドシランは、「低級ヒドリドシラン」と分類され、そしてより大きなモル質量を持つヒドリドシランは「高級ヒドリドシラン」と分類される。液状に存在するヒドリドシランは液状シランとも称される。

【0005】

液状シランをベースとするケイ素薄層は、通常は回転コート法を用いて基材上に塗布される。このためには、液状シランを溶剤中に希釈するのが通常である。この溶液は次いで重合される。環状原料の場合には、この溶液は、溶解した液状シランの光重合を可能とするためにUV光で照射することができる。次いで、不溶性のヒドリドシランを溶液から除去するかまたは光重合されたヒドリドシランのモル質量を制御するために、光重合された溶液は濾過される。次いで、濾過された溶液は、回転コート法を用いて基材上に塗布される。次いで、層の加熱を行って、溶剤を蒸発させ及びケイ素を非晶質の形態に変換する。後者は、転化(Konvertierung)と呼ばれる。直接的な湿的化学的方法の代替法として、キャリアガス、例えば水素を液状シラン中に導通することができる(バブラー・システム)。このガス混合物は、次いで、PECVD(プラズマ増強化学蒸着)またはHWCD(ホットワイヤ化学蒸着)を用いて分解されそして基材上に堆積される。

10

【0006】

得られるケイ素層は、転化が行われる条件(例えばプロセス温度、加熱時間、水素分圧)に依存して、微結晶性構造、多結晶性構造及び非晶質構造の混合物を有することができる。通常は非晶質の状態で存在する層の結晶化度は、次いで例えば、レーザー照射[非特許文献1]または熱処理(例えば600より高いT)を用いて高めることができる。

20

【0007】

ケイ素層のためのコーティング溶液(前駆体)を製造するための従来技術より既知の光化学的方法は、不利なことに非常に時間と手間がかかる。光重合法は非常に長い時間を要する方法である。照射は、典型的には10分間から120分間[非特許文献2][非特許文献3]かかるかまたは最大840分間かかり[DE102010041842A1(特許文献2)]、そしてUV放射線の使用によって生ずる追加的な獲得コストによって及び場合によっては安全措置を講ずる必要がある。

30

【0008】

WO2012/084261A1(特許文献3)には、基材上にケイ素含有層を堆積するための他の方法が記載されており、この方法では、ポリシランをベースとする前駆体を基材上で直接分裂させるために、荷電粒子の集束ビーム(イオンまたは電子線)が使用される。光電子的用途のためのケイ素層の製造では、この方法は、高額な真空技術及び改修した走査電子顕微鏡(REM)を使用する必要があるため欠点を持つ。電子線の使用の代わりに、Ga⁺イオンを使用することができる。この場合、この方法は、真性ケイ素層の製造が、Gaのトーピング特性の故に困難になるという欠点を持つ。

【0009】

ヒドリドシランは、重合に熱的方法を用いても得ることができる[DE102010041842A1(特許文献2)]。この場合、例えば中でもネオペンタシランSi(SiH₃)₄からなる反応混合物を154に加熱しそしておおよそ200~480分間熱処理する。

40

【0010】

熱供給を用いた重合は、環状または線状もしくは分岐状モノマーのSi-Si結合及び/またはSi-H結合を熱分解することによって実現される。次いで、鎖形成によって、より高級のヒドリドシランの生成を行う。このためには、純粋な液状シランまたはヒドリドシラン溶液の形の希釈した液状シラン(=溶剤中に希釈したヒドリドシラン)を最大235の高温まで加熱して[WO2011/104147A1(特許文献4)]、熱分解を起こすことが必要である。この方法は、これがエネルギー集約的であること及び加熱工程もしくは溶液の熱残留エネルギーの故に、重合を、追加的な作業ステップ無しでは直ぐ

50

に開始できない（加熱工程のため）または直ぐに停止できない（冷却工程のために）という欠点を持つ。

【0011】

ケイ素層のためのコーティング溶液を製造するための上に挙げた全ての方法の欠点は、重合のためまたは分子量制限のために必要な、時間のかかる温度及びUV照射ステップまたは濾過ステップである。更に、回転コート法を用いた基材上へのヒドリドシランの塗布の際には、価値の高い材料が浪費される。というのも、溶液が回転の結果、基材表面のみに分配されるわけではなく、遠心力によって、およそ90%超がコーティングするべき面から飛び散るからである。更に、回転コート法により製造された薄層では、基材の被覆が不均一であり、その際、平らな硬い基材しか使用することができない。超薄層(<2nm)のコーティングではまたは単層コーティングの形の層成長では、回転コートは、その例えは>3nmの大きな表面粗さ及び表面うねりのスケールの故に [WO2011/104147A1(特許文献4)]、方法としてあまり適していない。溶剤(例えばシクロオクタン、エタノール、トルエン、水)中に、ヒドリドシラン溶液中にまたは直接、純粋な液状ヒドロシラン(モノマー性ヒドロシランだけでなく、ポリマー性ヒドロシランも)中にナノパーティクルを分散させる際には、次いで回転コートを用いて製造される層では、ナノパーティクルの埋蔵だけでなく、ナノパーティクルの分布も準最適である。構造化された表面をナノパーティクルでコーティングする場合は、回転コート法を用いて達成された被覆は、例えばナノパーティクル分布が不均一であり品質が低く、また再現性が低い。このように構造化された表面は、太陽電池の効率を高めるために、光起電において例えば光トラッピング目的のために及びプラズモン反射格子として使用される。10

【0012】

従来技術からは、超音波及び音響キャビテーションの使用及び化学的及び物理的过程に対するそれらの影響が知られている。超音波は、音響キャビテーション、すなわちマイクロキャビテーションの形成、成長及び内破を液体中で開始させるのに役立つ。マイクロキャビテーション中に支配的な圧力と有効温度は、1000barまたは500の範囲である[非特許文献4]。しかしこの際、プロセス温度、すなわち液体中または反応容器自体中で支配的な温度は、各々の場合にどのような用途が意図されるかまたはどのような装置が使用されるかに依存して、例えば0未満の温度、または室温、または150未満の範囲に留まることがある。超音波は、例えば粒子の解集合(デアグロメレーション)及び分散、エマルション形成、または超音波清浄などの純粋に物理的な効果を可能するために、溶液及び物体の処理の時に使用することができる。化学的効果は、マイクロキャビテーション中に及びそれらの直近で開始される現象、例えば引張力または高い過渡的温度による結合解裂、及びラジカル生成に基づく。超音波の使用は、従来の光、熱または触媒ケミストリーに対する代替手段である。一般的に、音響キャビテーションを用いて援助されたケミストリーは、「ソニックケミストリー」として知られ、有機ポリマーの崩壊、有機化合物の重合、ラジカル生成、化学反応の加速などの数え切れない程の用途がある。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】WO2011/061106A2

【特許文献2】DE102010041842A1

【特許文献3】WO2012/084261A1

【特許文献4】WO2011/104147A1

【特許文献5】EP1087428A1

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Iyer, G., et al., Solution-Based Synthesis of Crystalline Silicon from Liquid Silane

50

20

【非特許文献2】Shimoda, T., et al., Solution-Processed silicon films and transistors, *Nature* 440, 783-786 (2006)

【非特許文献3】Masuda, T., et al., Fabrication of solution-processed hydrogenated amorphous silicon single-junction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 100, 253908 (2012)

【非特許文献4】Suslick, K. S., Price, G. J., Applications of Ultrasound to Material Chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, 295-326 (1999) 10

【非特許文献5】Lang, R. J., Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acous. Soc. Am.* 34, 1 (1962)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の課題は、これまで従来技術で可能であったものと比べて、従来技術に対しより簡素化されかつ高速化されたケイ素含有層の製造方法を可能とする、ヒドリドシランを含む組成物の重合方法及びそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用を提供することである。

【0016】

更に、この方法に適合された装置を提供すること、並びにこの方法で製造されたケイ素層を提供することも本発明の課題である。本発明は更に、埋蔵されたナノパーティクルを含むかまたは含まない半導体薄層または絶縁性薄層の製造のために前記のケイ素含有層を使用することに関する。

【0017】

本発明を用いて製造される層は、より価値の高い構造と電子的特性を有することができる。エアロゾルコーティングによる堆積を用いて、これまで既知の方法と同等のまたは小さい表面粗さ及び表面うねりだけでなく、基材のより均一な被覆も達成することができる。

【0018】

本発明に従いコーティングの間に基材を同時に周期的に加熱し及び連続的にエアロゾルを供給した場合に、基材の直近で成長する非晶質フィルムは、コーティングの間の窒素雰囲気中の通常存在する不純物からの影響から完全にまたは部分的に保護される。本発明による方法によって製造された層は、例えば、太陽電池、フォトダイオードまたは薄層トランジスタに使用することができる。

【0019】

本発明の課題は、主請求項に記載の特徴を持つ方法によって、並びに副請求項に記載の特徴を持つ装置及びケイ素層並びにその使用によって解決される。該方法、装置及びケイ素層の有利な実施形態は、それらを引用する請求項から分かる。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の対象は、次のステップを含む、ヒドリドシランを含む組成物の重合のための方法、及びそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用である：

a) 基材を用意するステップ；

b) 少なくとも一種の有機及び/または無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシラン（以下、ヒドリドシラン溶液とも称する）を含むか、あるいは溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシラン（同義語として、液状シランまたは純粋な液状ヒドロシランとも称する）を含む組成物を用意するステップ、この際、上記のヒドリドシランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 3$) の少なくとも一種の線状及び/もしくは分岐状ヒドロシラン、及び/または一般式 Si_nH_{2n} ($n \geq 3$) の環状ヒドロシラ 50

ンを含む；

c) ステップ b) からの組成物を音響キャビテーションを用いて重合するステップ；

d) 基材の表面にステップ c) からの反応生成物をコーティングするステップ。

【0021】

重合すべきヒドリドシランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 3$) の少なくとも一種の線状及び／もしくは分岐状ヒドリドシラン、及び／または一般式 Si_nH_{2n} ($n = 3 \sim 15$) の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含むことができる。

【0022】

ステップ b) による組成物は、90～305 g / モルのモル質量を有する Si 原子数が 10 の少なくとも一種の「低級」ヒドリドシランを含むことができる。これは、特に、トリシラン、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランまたはネオペンタシランの群からの少なくとも一種のヒドリドシランを含むことができる。

【0023】

該方法の有利な態様の一つでは、ステップ b) による組成物には、少なくとも、モノ- 及び／またはジシラン- 及び／またはホウ素含有ドープ物質及び／またはリン含有ドープ物質、及び／または Ar 、 He の群からの希ガス、及び／またはナノパーティクル、及び／または重合開始剤、及び／または触媒、及び／または表面張力変性剤も加えることができる。

【0024】

重合されたヒドリドシラン溶液または重合された純粹な液状ヒドリドシランは、好みくは、約 92 と $1 \cdot 10^6$ g / モルの間のモル質量を有するヒドリドシランを含むことができる。

【0025】

該方法の有利な態様の一つでは、少なくとも一種の有機及び／または無機溶剤が使用される。これは、例えば、シクロオクタン、エタノール、トルエンまたは水を含むことができる。しかし、従来技術に従う他の既知の全ての有機及び／または無機溶剤も使用することができる。

【0026】

溶剤中のヒドリドシランの濃度は、0～100 重量 % であることができる。ヒドリドシランの調整された濃度は、重合速度、エアロゾル中のヒドリドシランの含有率、またはケイ素層の成長速度のそれぞれについてどのようなものが望ましいかに依存する。

【0027】

シラン濃度が 0 重量 % の場合には、ヒドリドシランを含まないが、ナノパーティクルが混入されている溶剤が存在する。ヒドリドシラン濃度が 100 重量 % の場合には、純粹な液状ヒドリドシラン (= 液状シラン) が存在するか、またはナノパーティクルが加えられた液状シランが存在する。更に、ステップ b) による組成物、すなわち少なくとも一種の溶剤中に溶解された一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 3$) の少なくとも一種の線状及び／または分岐状ヒドリドシラン及び／または一般式 Si_nH_{2n} ($n = 3$) の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含むヒドリドシラン溶液には、ナノパーティクルを加えることができる。一般的に、ナノパーティクルは < 0.1 重量 % の濃度で加えられる。

【0028】

0 重量 % のシラン濃度の使用の場合には、その後のケイ素含有層の製造のためには、例えば追加的なケイ素含有溶液が、基材のコーティングに使用できるか、または必要なケイ素を他の方法で基材に施与することができる。

【0029】

ステップ c) からの反応生成物は、該方法の有利な態様の一つでは、音響キャビテーション及び／またはキャピラリ波を用いてエアロゾルに転化することができ、及びこれを、ステップ d) によるコーティングのために基材の表面と接触させることができる。

【0030】

10

20

30

40

50

重合のための音響キャビテーションはまたはエアロゾル形成のためのキャピラリ波形成も、磁気ひずみもしくは圧電性超音波源及び／または液体駆動もしくはガス駆動式音響変換器の助けを借りて生成することができる。この場合、例えば、ソノトロードまたはピエゾセラミックを超音波源として挙げることができる。

【0031】

このためには、例えば、超音波源及び／または音響変換器は、ステップc)による重合のためにまたはエアロゾル形成のために、ステップb)からの組成物に直接接触させることができるとか、または中間的な液体（媒介物）を介してステップb)からの組成物と接触させることができるとか。媒介物を使用する場合には、例えば、重合する組成物の小さな液体体積を、媒介物を含む比較的大きな容器中の比較的小さな反応容器中に浸して、ピエゾセラミックまたはソノトロードの超音波をこの媒介物を介して前記の比較的小さな反応容器中の液体に伝達させることができるとか。この媒介物は、超音波の伝達または廃熱のために必要な充填体積及び／または冷却剤として役立ち得る。重合する組成物の液体体積はそれによって減少させることができ、これは特に高価な原料の使用の時に有利である。媒介物は一般的に液体であるのがよい。ピエゾセラミックの超音波は、媒介物を介して反応容器中の焦点に集束させることができるとか。

【0032】

ソノトロードの先端またはピエロセラミックは、好ましくは、ステップb)からの組成物のまたは媒介物の液体表面より下に配置するのがよい。ステップc)による重合のためには、ソノトロードは、下からまたは上から組成物または媒介物中に入れることができるとか。

【0033】

重合という用語は、本発明の枠内では、同種のまたは異なるモノマーがオリゴマーまたはポリマーに変えられる合成反応のことと理解されるべきである。幾つものケースにおいて、鎖形成プロセスはむしろオリゴマー化において起こるにもかかわらず、より長い処理時間及び／または低モル質量の原料の使用の場合には、むしろ重合が起こる。従って、本発明による方法に関連して、異なる原料の結合は重合と称される。重合とは、付加重合（連鎖反応及び／または逐次反応として）、縮合重合、開鎖重合、共重合及び解重合のことと解されるべきである。これらの反応は、マイクロキャビテーション及びそれの直近の高温、高圧周辺部において起こるか、または音響キャビテーションによって生成されたラジカルの反応によって液体体積中で引き起こされる。エアロゾル形成は、同じ本発明による反応容器中でまたは追加的な反応容器（これは、エアロゾル化室とも称することができる）中で行うことができる。

【0034】

本発明の枠内において、「エアロゾル」または「エアロゾル液滴」とは、溶け込んだ低級及び高級ヒドリドシラン及び／またはナノパーティクルを含む液状エアロゾル粒子、または低級及び高級ヒドリドシラン及び／またはナノパーティクルからなるN₂中に懸濁したコロイドのことと解される。

【0035】

重合及びエアロゾル形成の反応速度は、例えば、それに与えられたナノパーティクルの濃度及び／または溶剤中でのヒドリドシランの濃度を用いて的確に制御することができる。一般的に、ナノパーティクルの濃度が高い程及び／またはヒドリドシランの濃度が高い程、重合反応の速度も速くなることを前提とすることができる。

【0036】

組成物の温度並びに重合及びエアロゾル形成速度は、超音波源の動作モード（例えば連続モードまたはパルスモード）を介してだけでなく、冷却装置を介しても固定または変更することができる。重合を、直接超音波源のオン・オフを用いて直接、停止／続行することが特に有利である。

【0037】

温度の影響に関しては、一般的に、温度が高い程に、マイクロキャビテーション内の溶

10

20

30

40

50

剤またはヒドリドシランの蒸気圧が高まり、それにより、マイクロキャビテーションの内破の減衰が同様に高まり、その結果、音響化学的効果が弱まることを前提とできる。

【0038】

組成物のステップc)による重合及びエアロゾル中でのステップc)からの反応生成物の転化は、各々の場合に使用した溶剤及び/またはヒドリドシランの凝固点から、原料の純粋な熱転化または開放系反応容器を使用した場合には組成物の蒸発が起こり始める各々の限界点までで行うことができる。本発明の方法は、光分解的処理または熱的処理のいずれにも基づくものではなく、音響キャビテーションの上述の化学的及び物理的効果に基づくものである。

【0039】

この際、重合及び/またはエアロゾル形成は、-70と155の間の温度で行うことができる。好ましくは、約-55~150の温度範囲で作業され、この際、エアロゾル形成は、好ましくは室温から約30まで行うことができる。

【0040】

音響キャビテーションを生成するための超音波源または音響変換器は、反応容器を貫流冷却しながら、パルス方式または連続方式で使用することができる。それよって、超音波源/音響変換器の各々の作業サイクルを介して(パルス作業サイクルとも称される)または貫流冷却を介して、ヒドリドシラン溶液または純粋な液状ヒドリドシランまたはガス状シランと混合した溶液が、音響キャビテーション及び超音波のエネルギー供給によって及びソノトロード及び/またはピエゾセラミックの場合では超音波/液体界面での熱発生によって過剰加熱されないように、反応溶液中の液体の温度を調節することができる。そうして、溶液の構成成分がガス状の凝集状態に移行することが防がれ得る。約111の温度では、例えば溶剤のトルエンが気化し、それによって溶液の処理が困難になる。しかし、典型的なプロセス温度は75未満である。

【0041】

重合は、1マイクロ秒と15時間との間の音響処理時間(同義語として音響照射時間とも称される)で実施することができる。好ましくは、音響照射時間は0.05時間と12時間との間である。しかし、例えば、数マイクロ秒超からミリ秒までの音響照射時間でも既に十分であることがある。最小音響照射時間として、各々の場合に使用された超音波源/音響変換器を用いて技術的に調節可能な最小の音響照射時間を用いることもできる。

【0042】

重合の生成物形成は、NMR(核磁気共鳴)、質量分析法及び/またはクロマトグラフィ法を用いて監視することができ、そしてその結果、例えば質量分析法によって、例えばペンタシラン(Si₅H₁₂)等の反応生成物の高められた濃度が確定されたら直ぐに、反応器中の液体の温度を、貫流冷却を用いてまたは導入された音響キャビテーションエネルギーの作業サイクルの変更によって低下することができる。

【0043】

該方法は、一つの反応容器中でも、二つの反応容器中でも行うことができる。二つの反応容器を使用する場合は、第一の反応容器(=重合室)において、ステップc)による音響キャビテーションを用いた重合を行い、そして更なる反応容器(=エアロゾル化室)では、音響キャビテーション及び/またはキャピラリ波を用いたエアロゾル形成を行う。その場合、重合の反応生成物は、エアロゾル形成のために、第一の反応容器から第二の反応容器へと移すことができる。これは、例えば、両反応容器間の接続導管によって行うことができるか、または重合した組成物を第一の反応容器から取り出し、そして第二の反応容器中に加えることによって行うことができる。

【0044】

唯一の反応容器が使用される本発明の方法の代替的な態様では、ステップc)による音響キャビテーションを用いた重合ばかりでなく、その後の、音響キャビテーション及び/またはキャピラリ波を用いたエアロゾル形成もなおも有利に行われる。この方法は、今や本発明に従い、ヒドリドシランを含む組成物の重合だけでなく、エアロゾル形成もインサ

イチュー（in-situ）で行われるため、従来技術に対して大きな利点がある。

【0045】

重合速度（単位時間当たりのモル質量（g / モル）の増加）及びエアロゾル形成速度（単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積）、重合收率（高級ヒドリドシランに重合されたモノマー性ヒドリドシランの百分率割合）、及び基材方向のエアロゾル流量（単位面積及び単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積）は、添加したナノパーティクルの濃度、原料（モノマー性ヒドリドシラン）の残留濃度、作動モード（すなわち連続的かまたはパルスか）、音響キャビテーション及び／またはキャビラリ波を生成する超音波源／音響変換器の振幅及び周波数によって、並びに冷却装置を介しても調節することができる。

【0046】

添加することができるナノパーティクルは、<100 nmのサイズ範囲、好ましくは<50 nmの範囲にある。ナノパーティクルは例えれば別途に製造して、組成物に加えることができる。本発明による方法は、ナノパーティクルのインサイチューの処理を可能とし、そしてその分散、デアグロメレーション、官能化及び埋蔵を、同時に重合室としてもエアロゾル化室としても使用できる本発明による装置中で行うことができる。これは、例えれば不安定なナノパーティクル分散液を連続してインサイチューで処理でき、重合／未重合のヒドロシラン中に埋蔵、エアロゾル化及び基材へ施与することができるという明らかな利点を有する。この際、基材は、本発明による装置内に、または装置外に存在していることができる。それにより、材料技術的に相当な問題となるナノパーティクルからのアグロメレートの形成が避けられる。このためには、従来技術では、少なくとも二つの異なる装置（例えは「ボールミル」と「スピンドルミル」）を必要とする二つの別々のステップが必要である。本発明によって、これは、有利に、一つのステップで及び一つの装置中で行うことができる。ここで、非限定的に例としては、CuO、Cu₂O、Cu₂S、CuS、Fe₂O₃、FeS、FeS₂、FeSi₂、SnS、ZrSの群からのナノパーティクルを挙げることができる。

【0047】

平滑なまたは構造化された表面を有する基材を使用することができる。例えば、ガラス基材、石英基材、金属基材または結晶性ケイ素基材が適している。この際、基材は、湾曲していても、または柔軟なものであってもよい。基材は、適当なコーティングが施されて存在していることもでき、例えは構造化有りまたは無しのZnOコートガラスであることができる。

【0048】

基材は、ヒドリドシラン、ナノパーティクル及び／またはヒドリドシラン中に埋蔵されたナノパーティクルを含む生成されたエアロゾルでコーティングすることができる。純粋な液状ヒドリドシランを用いる場合には、基材は、モル質量が32 g / モルと1・10⁶ g / モルとの間のガス状シラン及び／または固形ヒドリドシランを用いてコーティングすることでき、ヒドリドシラン溶液を使用する場合は、基材は、ガス状シラン及び／または液状ヒドリドシラン及び／または固形ヒドリドシランと、溶剤中に希釈されそして溶剤-ヒドリドシラン-エアロゾル液滴の形で存在するこれらのガス状シラン及び／または液状ヒドリドシラン及び／または固形ヒドリドシランとを用いてコーティングすることができる。ヒドリドシラン溶液を用いる場合には、例えは1～30重量%濃度のヒドリドシラン溶液が使用される（残部は溶剤）。

【0049】

基材の温度または温度勾配を調節することによって、ヒドリドシランの濃度を、基材の表面上のなおも転化るべき及び／または乾燥るべき液体フィルム中で的確に制御することができる。基材に連続的にエアロゾルを供給することによって、成長するケイ素フィルムを生成することができ、この際、有利なことに、下の方のケイ素層は反応空間の雰囲気と直接接触しない。というのも、これは、成長する外側の層によって、例えはグローブボックス中のN₂雰囲気中の残留酸素によって起こり得る酸化から保護されるからである。グローブボックス内では、H₂O及びO₂の濃度は典型的には<1 ppmである。

10

20

30

40

50

【0050】

高級ヒドリドシランからなる層の転化が行われる温度、層成長速度、並びに溶剤の温度及び気化速度は、本発明による方法によって有利に正確かつ的確に調節及び制御することができる。これは、高級ヒドリドシランから硬質で非晶質の薄いフィルムへの転化機序に關して明らかな利点を持つ。エアロゾルの生成速度及び組成を正確に調節できるだけでなく、エアロゾル形成を直ぐに開始または停止でき、正確に基材に向けることもできるために、本発明による重合及びコーティング方法は、従来技術に対して明らかな利点を有する。液滴だけでなく、揮発性のヒドリドシランも基材上に堆積できる。例えばトリシラン(Si_3H_8)などの低級ヒドリドシランは易揮発性であり、気相の状態でコーティングするべき基材上に施与される。可溶性でそれほど重くないヒドリドシラン(最大でも約 $1 \cdot 10^4 \text{ g / モルのモル質量}$)は、エアロゾル液滴またはエアロゾル粒子として基材へと輸送される。溶剤中にも、例えばシクロペンタシランなどの他のシラン中にも可溶でなく、コーティングに適していない高モル質量(例えば $> 1 \cdot 10^4 \text{ g / モル}$)のヒドリドシランは、反応容器中に留まる。後者は、場合により解重合によって適切なモル質量に達するまで、反応容器内で更に音響照射することができる。生成されたエアロゾルは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の典型平均液滴径(MMD)を有し、そして $100\text{nl / 分} \sim 100\text{ml / 分}$ の間のエアロゾル流量で基材へと案内される。追加的に、エアロゾル流量は、エアロゾルが基材方向により速くまたはよりゆっくりと輸送されるように、例えばArまたはN₂などのキャリアガスを使用して調節することもできる。

【0051】

非特許文献5による物理的モデルによれば、超音波源/音響変換器を用いて生成されたエアロゾルの平均液滴サイズは、 $f^{-2/3}$ に及び $S^{1/3}$ に比例し、この際、fは励起周波数であり、Sは溶液の表面張力である。それで、液滴サイズは、照射するべき超音波の周波数に依存して、溶剤の選択または溶液の表面張力の適合によって決定または調節できる。

【0052】

それで、各々の組成物については、較正曲線が作成され、それから、どのような周波数/振幅または音響照射時間において、どのようなエアロゾルの平均液滴径及び/または蒸発したシラン化学種及び/または高級ヒドリドシランが生じるかまたはどのような重合収率となるかが分かる。

【0053】

基材上に施与されるナノパーティクルまたはヒドリドシランの量は、所望のプロセスパラメータ、例えばナノパーティクル被膜、コーティング時間の長さ、または重合収率及び/または最終層厚などに依存して、任意に調節できる。

【0054】

経験的な予備調査によって、音響照射時間と、エアロゾル中に存在する重合体の平均モル質量との間の相關関係をGPC(ゲル透過クロマトグラフィ)またはNMR(核磁気共鳴)を用いて決定できる。それで、例えば、各々の使用された組成物について、所望のモル質量を有するヒドリドシランを生成するためには音響照射時間をどの程度とすべきかを決定することができる。

【0055】

層のコーティング品質、形態的及び電子的特性及び元素組成は、例えば光学顕微鏡検査、AFM(原子間力顕微鏡検査)、REM(走査電子顕微鏡検査)、形状測定、ラマン分光法、FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)、PDS(光熱偏光分光法)、SIMS(二次イオン質量分析法)または水素浸出測定を用いて、制御及び特徴付けでき、そして同時に、コーティングパラメータの調節のために使用することができる。

【0056】

コーティングは、堆積ステップにおいて、乾燥及び転化を除外して行うことができる。コーティングは、所望の最終層厚が達成されるまで行われる。例えば異なる組成の層を施与するために、多段階コーティングも同様に可能である。

10

20

30

40

50

【0057】

基材にコーティングされるヒドリドシランの分子サイズは、（例えば反応容器の出口及び／またはエアロゾル室に配置される）分子フィルターを使用することによって、調節することができる。これは、次いで基材上に堆積される所望のサイズの分子のみを通過させることができる。追加的に粒子サイズは、反応容器のまたはエアロゾル化室の開口部のところの加熱要素によって調節することができる。加熱要素自体の他に開口部首部の温度調節によってまたはエアロゾルの貫流によって、各々の場合になおも存在する溶剤を部分的に蒸発させてエアロゾル粒子とすることができます、そしてエアロゾルの粒子サイズ、それ故、基材に施与されるヒドリドシラン及び／またはナノパーティクルの濃度を制御することができる。エアロゾル粒子の平均サイズは、中でも、ナノパーティクル濃度及び（モノマー性及びポリマー性）ヒドリドシラン濃度に依存する。10

【0058】

エアロゾル粒子／エアロゾル液滴は、反応容器及び／またはエアロゾル室中の閉鎖可能な開口部によってまたは蓋によって、基材表面に向けて案内することができる。この際、基材は、動かしたまたは回転された状態でも存在することができる。エアロゾルの噴射は、例えば、ノズルを介して、または [E P 1 0 8 7 4 2 8 A 1 (特許文献 5)] に記載のような従来技術から既知のインクジェット技術によって、基材に的確に方向付けすることができる。

【0059】

エアロゾルへのステップ c) からの反応生成物の転化及び基材表面のコーティングのためのその使用の代わりに、基材の表面のコーティングを、従来技術から既知の回転コート法及び／または浸漬コート法及び／またはドクターブレードコート法及び／またはインクジェット印刷法により行うことができる。このためには、ステップ c) による反応生成物を、例えば、回転コート法または他の上述の方法により直接、基材の表面上に施与することができる。20

【0060】

ドープされたケイ素層の製造のためには、ドープ物質を、ステップ b) により組成物中に混入するかまたはステップ c) の重合の後に基材上に施与することができる。

【0061】

層の特性を向上させるために、基材表面のコーティングの後に、転化を低圧雰囲気中及び／または水素含有雰囲気中で行うことができる。還元性水素雰囲気中でのケイ素層の後処理は、なかでも「ダングリングボンド」(= 不飽和ケイ素結合) を水素で飽和させることによって、ケイ素を水素化するために、すなわちケイ素を不活性化するために有利である。水素雰囲気中の転化も、このようにすることで、ケイ素含有層の内及び外の水素濃度勾配を減少できるので場合により有利である。これは、転化後の層の水素含有率の調整を可能とするか及び／または層の欠陥密度を低下させることができる。30

【0062】

該方法の有利な形態の一つでは、ステップ c) による重合の間に、UV 照射を行う及び／または熱エネルギーを供給でき、これは、重合反応の加速、すなわち生成物への原料のより高速な転換を援助してもたらす。40

【0063】

本発明は更に、ヒドリドシランを含む組成物の重合及びそれに次ぐ、ケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用のための装置に関し、該装置は、少なくとも一種の有機及び／もしくは無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシラン、または溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシランを含む組成物を含有する（この際、前記ヒドリドシランは、一般式 Si_nH_{2n+2} (n ≥ 3) の少なくとも一種の線状及び／もしくは分岐状ヒドリドシラン及び／または一般式 Si_nH_{2n} (n ≥ 3) の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含む）、及び／または少なくともモノ- 及び／もしくはジシラン- 及び／もしくはホウ素含有ドープ物質及び／もしくはリン含有ドープ物質及び／もしくは Ar 、 He の群からの希ガス及び／もしくはナノパーティクル及び／もしく50

は重合開始剤及び／もしくは触媒及び／もしくは表面張力変性剤が加えられている上記のヒドリドシラン溶液または純粋な液状ヒドロシランを含有する少なくとも一つの反応容器；及び音響キャビテーションを生成するための超音波源及び／または音響変換器を含み、ここで前記の反応容器は、少なくとも一つの閉鎖可能な開口部を有し、及びコーティングすべき基材がこの開口部に相対して配置されており、及び基材が、コーティング面とは反対側の面に熱源を有する。

【0064】

音響キャビテーションを生成するための超音波源及び／または音響変換器は、磁気ひずみもしくは圧電性超音波源及び／または液体駆動もしくはガス駆動式音響変換器であることができる。この場合、例えば、ソノトロード及び／またはピエゾセラミックを挙げることができる。この超音波源または音響変換器は、反応容器中にまたは媒介物中のいずれかに存在することができる。10

【0065】

超音波は、媒介物を介して組成物に伝達させることができる。本発明による装置の態様の一つでは、超音波は、好ましくはピエゾセラミックを介して、反応容器中の焦点に集束させる。

【0066】

ソノトロードでは、適当な周波数範囲は例えば20～50kHzである。ピエゾセラミックでは、適当な周波数範囲は例えば500kHz～10MHzである。

【0067】

反応容器は、部分的にまたは完全に、冷却剤の入口及び出口を備えた冷却剤容器中に存在することができる。20

【0068】

この容器は、特にエアロゾル出口のための、少なくとも一つの閉鎖可能な開口部を有するのがよい。一つの小さな（約10mm²）開口部または複数の小さな開口部（総面積約100mm²）は、反応容器（この場合はエアロゾル室とも称される）内で生成されたエアロゾルを方向付けされたエアロゾル噴射に変換できることを可能にする。分子フィルターを使用することによって、蒸発した化学種及び／またはエアロゾル粒子中に懸濁した化学種及び／または溶液の状態で存在するヒドリドシランのモル質量を調節することができる。エアロゾルの平均粒度は、各々の溶液中のモノマー性及びポリマー性ヒドリドシランの濃度及びナノパーティクルの濃度に依存する。装置中で重合プロセスだけでなくエアロゾル形成も行う場合には、組成物の重合のための第一のステップにおいて、先ず容器の開口部を閉鎖し、そして重合体の所望の平均モル質量に達した後に及び組成物の反応生成物からのエアロゾル形成の第二のプロセスステップにおいて、基材表面をエアロゾルでコーティングするために開口部を再び開けることが有利であり得る。30

【0069】

溶剤中に溶解したヒドリドシラン及び／またはナノパーティクルを含む組成物の使用の場合の有利な態様の一つでは、反応容器及び／またはエアロゾル化室の開口部首部には、加熱要素、例えば加熱コイル、及び電力源を備えることができる。加熱要素自体の他に開口部首部の温度調節によってまたはエアロゾルの貫流によって、各々の場合になおも存在する溶剤を部分的に蒸発させてエアロゾル粒子とすることができる、そしてエアロゾルの液滴サイズ、それ故、基材に施与されるヒドリドシラン及び／またはナノパーティクルの濃度を制御することができる。40

【0070】

反応容器は、閉鎖可能な開口部の他に、少なくとも一つの更なる供給／排出管、特に二つの供給／排出管を備えることができる。これらの追加的な供給／排出管を用いて、例えば、ガス状のシラン、ドープ物質（固形、液状またはガス状）または希ガスを反応容器に加えることができる。このような使用のためには、前記の供給／排出管は、好ましくは、管の入口開口部が組成物も存在する高さに取り付けられ、そして各々の添加物を組成物中に直接導入できるように取り付けるのがよい。50

【0071】

前記の追加的な供給 / 排出管は、組成物を反応容器中にまたは反応容器から輸送するか、及び / またはあるいは組成物を、反応容器と他の設備及び装置、例えば G P C デバイス、分子フィルターとの間にまたはこれらの他の設備装置に、またはエアロゾル化室にも運ぶために有利に利用できる。

【0072】

更に別の有利な態様の一つでは、本発明による装置は、少なくとも一種の有機及び / もしくは無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシラン、または溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシランを含む組成物（この際、前記ヒドリドシランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 3$) の少なくとも一種の線状及び / もしくは分岐状ヒドリドシラン及び / または一般式 Si_nH_{2n} ($n \geq 3$) の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含む）、及び / またはモノ - 及び / もしくはジシラン - 及び / もしくはホウ素含有ドープ物質及び / もしくはリン含有ドープ物質及び / もしくは Ar、He の群からの希ガス及び / もしくはナノパーティクル及び / もしくは重合開始剤及び / もしくは触媒及び / もしくは表面張力変性剤が加えられている上記の組成物の一つを収容しかつ音響キャビテーションを生成するための超音波源または音響変換器を備える第一の反応容器の他に、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を生成するための超音波源または音響変換器を備えかつ少なくとも一つの開口部を有する第二の反応容器を備え、そしてコーティングするべき基材は、前記開口部に相対して配置され、そしてこの基材は、コーティング面とは反対側に熱源を有し、ここで前記の第二の反応容器は、液体を供給及び排出するための更なる開口部を有し及び / または少なくとも一つの導管を介して第一の反応容器と接続されていることを特徴とする。10

【0073】

第一の反応容器は、音響キャビテーションの生成のための超音波源として、ソノトロードを備えることができ、そして第二の反応容器（＝エアロゾル化室）は、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を生成するための超音波源としてピエゾセラミックを備えることができる。20

【実施例】

【0074】

以下、本発明の対象を実施例及び図面に基づいてより詳細に説明するが、本発明の対象はそれにより限定されない。30

【0075】

例 1 - ピエゾセラミックを用いた組成物の重合

シクロオクタン中に 7 . 7 重量 % のシクロペントシランを含む体積 1 m³ の組成物を反応容器（1）に入れ、そして約 60 °C のプロセス温度で約 220 分間、約 2 メガヘルツ (MHz) の超音波周波数を用いて音響照射し、そして溶液の軽い濁りが確認されるまで音響キャビテーションにより重合した。このためには、ピエゾセラミック及び図 1 による装置を使用した。重合のために、装置の開口部（6）は閉鎖した。ゲル透過クロマトグラフィ (G P C) により求めた本発明に従い製造された重合体の平均モル質量 M_w は、例えば 1416 g / モルであった。40

【0076】

例 2 - ソノトロードを用いた組成物の重合

シクロオクタン中に 5 . 6 重量 % のシクロペントシランを含む体積 0 . 8 m³ の組成物を反応容器（1）に入れ、そして 65 °C 未満のプロセス温度で約 50 分間、約 25 キロヘルツ (kHz) の超音波周波数を用いて音響照射し、そして軽い濁りが確認されるまで音響キャビテーションにより重合した。このためには、ソノトロード及び図 2 による装置を使用した。重合のために、装置の開口部（6）は閉鎖した。ゲル透过クロマトグラフィ (G P C) により求めた本発明に従い製造された重合体の平均モル質量 M_w は、1430 g / モルであった。

【0077】

50

20

30

40

50

例 3 - 回転コート法を用いた重合体での基材のコーティング

高級ヒドリドシランを含む例 1 からの反応生成物を、次いで、供給 / 排出管 (3) を介して装置から抜き出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1 分間あたり 2000 回転 (r p m) の回転速度で 45 秒間、ガラス基材上に塗布した。約 350 でのホットプレート上で転化の後、層は 25 nm の厚さを有した。図 3 には、このケイ素層のラマンスペクトルを示す。図 3 には、この層が、約 460 cm^{-1} の波数での横断光学 (TO) ラマン散乱ピークに基づいて完全に非晶質の特性を持つことを確認できる。

【0078】

例 2 からの反応生成物も同様に、50 秒間の 2000 r p m の回転コート法により、ガラス基材上に塗布し、次いで約 350 で転化した。生じた非晶質層の厚さは 38 nm であった。

10

【0079】

例 4 - ナノパーティクルエアロゾル液滴を用いたナノパーティクルでの基材のコーティング

約 40 nm 径の Fe_2O_3 ナノパーティクルを含む組成物を、有機 / 無機有機溶剤混合物に分散させ、反応容器 (1) 中に入れ、次いで音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を用いてナノパーティクル - エアロゾル液滴に転換し、そして構造化された基材表面上に塗布した。このためには、ピエゾセラミック及び図 1 による装置を使用した。このナノパーティクル - エアロゾル液滴での基材表面のコーティングは、室温 (約 23) 及び約 3 秒間のコーティング時間内に行なった。ピエゾセラミックにより引き起こされた音響キャビテーション及びキャピラリ波形成は、ナノパーティクル - エアロゾル液滴の形成をもたらし、これは、反応容器 (1) の開口部 (6) を通って移動し、そして開口部 (6) に相対して配置された基材 (8) 上に堆積した。図 4 から分かるように、エアロゾル液滴中に含まれるナノパーティクルは、エッティング痕で構造化された基材表面全体にわたって均一 / 均質に分布している。

20

【0080】

以下の実施例を用いて、音響キャビテーションを使用した、ヒドリドシラン、特に低級シランの本発明による重合を実証することができる :

【0081】

例 5 - 本発明による重合法は用いない、トリシラン含有組成物での基材のコーティング
シクロオクタン中に 11 重量 % のトリシランを含む体積 0.6 ml の組成物を約 20 μ l 取り出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1 分間あたり 2000 回転 (r p m) の回転速度で 20 秒間、ガラス基材上に塗布した。このガラス基材をホットプレート上で 450 で 5 分間加熱した後、層の形成は全く観察されなかった。

30

【0082】

例 6 - 本発明による重合法は用いない、熱処理されたトリシラン含有組成物での基材のコーティング

シクロオクタン中に 11 重量 % のトリシランを含む体積 0.6 ml の組成物を、開放ガラス容器中でホットプレート上で 625 分間加熱して、組成物が 70 ~ 75 の温度に達するようにした。この際、蒸発損失を補償するために新鮮なトリシランを定期的に加える。上記組成物はこの処理の後、透明なままであった。この組成物を約 20 μ l 取り出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1 分間あたり 2000 回転 (r p m) の回転速度で 20 秒間、ガラス基材上に塗布した。こうして処理されたガラス基材をホットプレート上で 450 で 5 分間加熱した後、層の形成は全く観察されなかった。

40

【0083】

例 7 - 音響キャビテーションで処理されたトリシラン含有組成物での基材のコーティング

シクロオクタン中に 18 重量 % のトリシランを含む体積 1 ml の組成物を、開放ガラス容器中で 145 分間ソノトロードを用いて処理する。この際、組成物の温度は約 70 で安定したままである。この際、この組成物は、ソノトロードで 70 分間音響照射した後に

50

、淡褐色の色を示し、そして約130分間後には暗灰色の色を示す。この組成物を約20 μ l取り出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1分間あたり2000回転(rpm)の回転速度で20秒間、ガラス基材上に塗布する。こうして処理されたガラス基材をホットプレート上で450 $^{\circ}$ で5分間加熱した後、表面には、淡褐色の硬いケイ素残留物形成を観察できる。

【0084】

例8 - UV照射で処理したトリシラン含有組成物での基材のコーティング

シクロオクタン中に11重量%のトリシランを含む体積0.6m³の組成物を、700分間、波長365nmのUV光で照射する。上記組成物はこの照射の後、透明なままである。こうして処理された組成物を20 μ l取り出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1分間あたり2000回転(rpm)の回転速度で20秒間、ガラス基材上に塗布する。このガラス基材をホットプレート上で450 $^{\circ}$ で5分間加熱した後、層の形成は全く確認されなかった。

【0085】

例9 - 音響キャビテーション及びUV照射で処理されたトリシラン含有組成物での基材のコーティング

例7に記載されるように音響キャビテーションで処理した例7からの組成物を0.2m³取り出し、そして50 μ lの新鮮なトリシランと混合する。この組成物を、今度は、300分間、波長365nmのUV光で照射する。組成物のクロムイエロー色が観察される。こうして処理された組成物を20 μ l取り出し、そして従来技術から既知の回転コート法を用いて、1分間あたり2000回転(rpm)の回転速度で20秒間、ガラス基材上に塗布する。このガラス基材をホットプレート上で450 $^{\circ}$ で5分間加熱した後、約20nm厚の淡橙色のケイ素層の形成が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】図1は、本発明による方法の実行に、特に重合ばかりでなくエアロゾル形成にも適し得る本発明による装置を示す。

【図2】図2は、同様に本発明による方法の実行に、特に重合ばかりでなくエアロゾル形成にも適し得る代替的な本発明による装置を示す。

【図3】実施例2による転化後のケイ素含有層のラマンスペクトルである。

【図4】図4は、エアロゾル化室中でFe₂O₃ナノパーティクル(白色の円形の点)を用いたエアロゾルコーティングにより被覆された構造化されたp型CVDケイ素層のREM(走査電子顕微鏡)写真を示す。

【図5】図5は、例9によるケイ素ウェハ上に施与されたトリシラン前駆体ベースの層のフーリエ変換赤外分光(FTIR)スペクトルを示す。

【図6】図6は、シクロオクタン中に10重量%のシクロペンタシラン(CPS)を含む超音波処理により重合した組成物の分子量(M_w)の成長を示す。

【図7】図7は、(A)=188分間音響照射したCPS溶液、(B)=625分間、約70 $^{\circ}$ で熱処理したCPS溶液、及び(C)=未処理のCPS溶液のGPCクロマトグラムを示す。横座標Xは溶離時間を表示する。

【発明を実施するための形態】

【0087】

本発明による方法の実行のための図1による装置は、少なくとも一種の有機及び/もしくは無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシラン、または溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシラン(前記ヒドリドシランは、一般式Si_nH_{2n+2}(n=3)の少なくとも一種の線状及び/もしくは分岐状ヒドリドシラン、及び/または一般式Si_nH_{2n}(n=3)の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含む)、及び/または少なくともモノ-及び/もしくはジシラン-及び/もしくはホウ素含有ドープ物質及び/もしくはリン含有ドープ物質及び/もしくはAr、Heの群からの希ガス及び/もしくはナノパーティクル及び/もしくは重合開始剤及び/もしくは触媒及び

10

20

30

40

50

/もしくは表面張力変性剤が転換された上記のヒドリドシラン溶液または純粋な既に液状のヒドリドシランを含む組成物(2)を収容する反応容器(1)を含む。該装置は、更に、音響キャビテーション及び/またはキャピラリ波を生成するための超音波源または音響変換器(4)を含む。反応容器(1)は、(部分的にまたは完全に)冷却剤の入口(12)及び出口(13)を備えた冷却剤容器(5)中に存在する。該装置のこの形態では、超音波源(4)としてピエゾセラミックが使用され、これは、組成物と直に接着しておらず、媒介物、この場合は例えば冷却剤容器(5)中の冷却媒体を介して、超音波(14)を、冷却剤によって取り囲まれている反応容器(1)に伝達する。反応容器(1)は、特にエアロゾル(7)のための、閉鎖可能な開口部(6)を有する。基材表面をコーティングするためには、第一のプロセスステップにおいて本発明に従い重合された組成物は、反応容器(1)から開口部(3, 6, 16)の一つを介して抜き出しそして例えば次の回転コーティングのために使用されるか、またはこれは反応容器(1)に留まり、そして次のプロセスステップにおいて本発明に従いエアロゾル液滴/エアロゾルに転換される。コーティングすべき基材(8)は、開口部(6)に相対して配置することができる。基材(8)は、コーティング面とは反対側に熱源(9)を有する。少なくとも一種の溶剤中に溶解されたヒドリドシランの使用の場合には、反応容器(1)の開口部首部は、該装置の有利な態様の一つでは、エアロゾル(7)の粒度を調整するために加熱コイル(10)及び電力源(11)を備えることができ、そこで熱の供給により溶剤を蒸発させることができる。超音波(14)は、反応容器(1)中の焦点(15)に収束させることができる。組成物(2)の原料及び生成物は、反応容器(1)中の供給/排出管(16)を用いて、そこにもうそれから搬送することができる。更に、供給/排出管(16)によって、例えばガス状のシラン、ドープ物質または他のガスも加えることができる。反応容器(1)は、第一の供給/排出管(16)の他に、第二の供給/排出管(3)を備えることができる。

【0088】

超音波源を同様に媒介物を介して組成物(2)に作用させる装置の代替的な態様の一つでは、ソノトロードも使用することができる。この際、反応容器(1)は、冷却剤を収容し及び冷却剤入口(12)と冷却剤出口(13)を備えることができる冷却剤容器(5)内部に存在することができる。そのためには、反応容器(1)は、より大きな組成物体積の収容のために拡張してチューブ状に構成でき、そして任意選択的に閉塞可能な、二つの開口部を有することができる。これらの開口部は、冷却剤容器(5)から突き出ており、そして冷却剤容器(5)の外側から、本発明による方法の原料及び生成物をこれらの開口部を通して供給または排出できるようになる。ソノトロードは、それが冷却剤中にまで延在し、それにより冷却剤/媒介物とのみ直接接触しているように配置される。それ故、この場合、組成物を重合するための反応容器(1)中の組成物(2)への超音波(14)の伝達は、応じて媒介物の機能も満たす冷却媒体を介して間接的にも行われる。ソノトロード(4)は、例えばO-リングによりシールされた状態で、冷却容器(5)中に留まることができる。基材表面をコーティングするためには、本発明に従い重合された組成物は、反応容器(1)から開口部を介して抜き出しそして例えば次の回転コーティングのために使用されるか、またはこれは反応容器(1)に留まり、そして次のプロセスステップにおいて本発明に従いエアロゾル粒子に転換することができる。このためには、コーティングすべき基材は、形成されたエアロゾル粒子がその表面上に堆積し得るように、一方のまたは両方の開口部の前に選択的に配置できる。この場合、基材(8)は、既に上述したように、コーティング面とは反対側に熱源(9)を有することができる。少なくとも一種の溶剤中に溶解されたヒドリドシランの使用の場合には、反応容器(1)の開口部の一つまたは両方は、該装置の有利な態様の一つでは、エアロゾル(7)の粒度を調整するために加熱コイル(10)及び電力源(11)を備えることができ、そこで熱の供給により溶剤を蒸発させることができる。

【0089】

図2は、同様に本発明による方法の実施に適した更に別の本発明による装置を示す。図2によるこの装置も同様に、少なくとも一種の溶剤中に溶解された一般式 $S_i n H_{2n+}$

10

20

30

40

50

Si_nH_{2n} ($n = 3$) の少なくとも一種の線状もしくは分岐状ヒドリドシラン及び / または一般式 Si_nH_{2n} ($n = 3$) の少なくとも一種の環状ヒドリドシランを含む少なくとも一種のヒドリドシラン溶液を、あるいは溶剤無しで既に液状に存在する一種以上の液状ヒドリドシランを含む純粋な液状シラン溶液を、あるいは任意選択的に少なくともモノ - 及び / もしくはジシラン - 及び / もしくはホウ素含有ドープ物質及び / もしくはリン含有ドープ物質及び / もしくは He 、 Ar の群からの希ガス及び / もしくはナノパーティクル及び / もしくは重合開始剤及び / もしくは触媒及び / もしくは表面張力変性剤が加えられた溶液を含む組成物 (2) を収容する反応容器 (1) を含む。該装置は、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を生成するための超音波源 (4) を備える。ここに記載の例には、ソノトロードが使用された。反応容器 (1) は、(部分的にまたは完全に) 冷却剤の入口 (12) 及び出口 (13) を備えた冷却剤容器 (5) 中に存在する。反応容器 (1) は、特にエアロゾル (7) のための、開口部 (6) を有する。コーティングすべき基材 (8) は、開口部 (6) に相対して配置されている。基材 (8) は、コーティング面とは反対側に熱源 (9) を備える。少なくとも一種の溶剤中に溶解されたヒドリドシランの使用の場合には、反応容器 (1) の開口部首部は、エアロゾル (7) の粒度を調整するために加熱コイル (10) 及び電力源 (11) を備える。組成物 (2) は、反応容器 (1) 中の供給 / 排出管 (16) を用いて、そこにまたはそれから搬送することができる。反応容器 (1) は、第一の (16) 供給 / 排出管の他に、第二の供給 / 排出管 (3) を備えることができる。図 2 では、音響キャビテーション及び / またはキャピラリ波を生成するための超音波源 (4) は、組成物 (2) を収容する反応容器 (1) 中まで延在し、それによって組成物 (2) と直接接触するように配置されているソノトロードである。超音波源 (4) は、例えば O - リング (17) によりシールされた状態で、冷却容器 (1) 中に留まることができる。

【0090】

図 3 は、実施例 2 による転化後のケイ素含有層のラマンスペクトルである。横座標 X は、波数を [cm^{-1}] で表示し、そして縦座標 Y は、ラマン強度 I_{Raman} を無次元単位で表示する。約 480 cm^{-1} での TO ラマン散乱ピークは、非晶質ケイ素を示している。

【0091】

図 4 は、エアロゾル化室中で Fe_2O_3 ナノパーティクル（白色の円形の点）を用いたエアロゾルコーティングにより被覆された構造化された p 型 CVD ケイ素層の REM (走査電子顕微鏡) 写真を示す。比較的暗い円形の領域が、エッチング痕の窪みに相当する。

【0092】

図 5 は、例 9 によるケイ素ウェハ上に施与されたトリシラン前駆体ベースの層のフーリエ変換赤外分光 (FTIR) スペクトルを示す。横座標 X は波数を cm^{-1} で表示する。縦座標 Y は、FTIR 信号強度 I_{FTIR} を相対単位で表示する。波数 $2000 \sim 2080 \text{ cm}^{-1}$ の間のモードは、 a-Si : H における Si-H または Si-H_2 伸縮振動の特徴である。

【0093】

図 6 は、シクロオクタン中に 10 重量 % のシクロペンタシラン (CPS) を含む超音波処理により重合した組成物の分子量 (M_w) の成長を示す。横座標 X は音響照射時間を分 (min) で表示する。縦座標 Y は、分子量 M_w を 1 モル当たりのグラム数 (g / モル) で表示する。 M_w は、PS 標準を用いたゲル透過クロマトグラフィ (GPC) により求めた。

【0094】

図 7 は、(A) = 188 分間音響照射した CPS 溶液、(B) = 625 分間、約 70 で熱処理した CPS 溶液、及び (C) = 未処理の CPS 溶液の GPC クロマトグラムを示す。横座標 X は溶離時間を表示する。縦座標 Y は、示差屈折率検出器 I_{RI} の正規化強度を表示する。クロマトグラム右側の鋭いピークは、未転換の CPS によって生成される。曲線 (A)、すなわち本発明により処理された CPS 溶液では、CPS ピークの左側に、

10

20

30

40

50

曲線(B)及び(C)とは反対に、ヒドリドシランの高められた濃度を確認できる。この観察は、光分解や熱に基づかない、音響照射を用いたヒドリドシランの M_w 増加または重合の本発明による効果を示している。

【0095】

明細書で引用した文献

- [1] Iyer, G., et al., Solution-Based Synthesis of Crystalline Silicon from Liquid Silane through Laser and Chemical Annealing, ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 2680 - 2685 (2012) 10
- [2] Shimoda, T., et al., Solution-Processed silicon films and transistors, Nature 440, 783 - 786 (2006)
- [3] Masuda, T., et al., Fabrication of solution-processed hydrogenated amorphous silicon single-junction solar cells, Appl. Phys. Lett. 100, 253908 (2012)
- [4] Suslick, K.S., Price, G.J., Applications of Ultrasound to Material Chemistry, Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295 - 326 (1999) 20
- [5] Lang, R.J., Ultrasonic Atomization of Liquids, J. Acous. Soc. Am. 34, 1 (1962)
- [WO2011/061106A2]
- [DE102010041842A1]
- [WO2012/084261A1]
- [WO2011/104147A1]
- [EP1087428A1]

更に、本発明は以下の実施の態様を包含する：

(1)

30

次のステップを含む、ヒドリドシランを含む組成物の重合、並びにそれに次ぐケイ素含有層の製造のためのその重合体の使用のための方法、：

a) 基材を用意するステップ；

b) 少なくとも一種の有機及び／または無機溶剤中に溶解されている少なくとも一種のヒドリドシランを含むか、あるいは溶剤無しで既に液状に存在する少なくとも一種のヒドリドシランを含む組成物を用意するステップ、この際、上記のヒドリドシランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 3$) の少なくとも一種の線状及び／もしくは分岐状ヒドロシラン、及び／または一般式 Si_nH_{2n} ($n \geq 3$) の環状ヒドロシランを含む；

c) ステップ b) からの組成物を音響キャビテーションを用いて重合するステップ；

d) 基材の表面にステップ c) からの反応生成物をコーティングするステップ。

40

(2)

ステップ b) からの組成物が、モル質量が 90 と 305 g / モルの間の少なくとも一種の低級ヒドリドシラン、特にトリシラン、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランまたはネオペンタシランの群からの少なくとも一種の低級ヒドリドシランを含むことを特徴とする、前記(1)に記載の方法。

(3)

ヒドリドシラン溶液または純粋な液状ヒドリドシランに、少なくとも、モノ- 及び／またはジシラン- 及び／またはホウ素含有ドープ物質及び／またはリン含有ドープ物質、及び／または Ar、He の群からの希ガス、及び／またはナノパーティクル、及び／または重

50

合開始剤、及び／または触媒、及び／または表面張力変性剤が加えられていることを特徴とする、前記（1）または（2）に記載の方法。

(4)

ステップc)からの反応生成物が、音響キャビテーション及び／またはキャピラリ波を用いてエアロゾルに転換され、及びこれを、ステップd)によるコーティングのために基材の表面と接触させることを特徴とする、前記（1）～（3）のいずれか一つに記載の方法。

。

(5)

音響キャビテーションが、磁気ひずみもしくは圧電性超音波源及び／または液体駆動もしくはガス駆動式音響変換器を使って生成されることを特徴とする、前記（1）～（4）のいずれか一つに記載の方法。

10

(6)

ステップc)による重合のための及び／またはステップc)からの反応生成物をエアロゾルに転換するための超音波源及び／または音響変換器を、ステップb)及び／またはc)からの組成物と直接接触させるか、または媒介物を介して、ステップb)及び／またはc)からの組成物と接触させることを特徴とする、前記（1）～（5）のいずれか一つに記載の方法。

(7)

重合及び／またはエアロゾル化を、-70と155の間、好ましくは-55と150の間の温度で行うことを特徴とする、前記（1）～（6）のいずれか一つに記載の方法。

20

(8)

重合を、1マイクロ秒と15時間の間、好ましくは0.05時間と12時間の間の音響照射時間で行うことを特徴とする、前記（1）～（7）のいずれか一つに記載の方法。

(9)

二つの反応容器中で行われ、この際、一方の反応容器では、ステップc)に従い音響キャビテーションを用いた重合を行い、そしてもう一方の反応容器では、音響キャビテーション及び／またはキャピラリ波を用いてエアロゾル形成が行われることを特徴とする、前記（1）～（8）のいずれか一つに記載の方法。

(10)

30

一つの装置中で行われ、この際、一つの反応器中で、ステップc)に従う音響キャビテーションを用いた重合ばかりでなく、音響キャビテーション及び／またはキャピラリ波を用いたエアロゾル形成も行われることを特徴とする、前記（1）～（8）のいずれか一つに記載の方法。

(11)

重合速度（＝単位時間当たりのモル質量（g／モル）の増加）、重合収率（＝高級ヒドリドシランに重合されたモノマー性ヒドリドシランの百分率割合）、エアロゾル形成速度（＝単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積）、及び基材方向のエアロゾル流量（＝単位面積及び単位時間当たりの生成したエアロゾルの体積）が、それに加えたナノパーティクルの濃度、原料（＝モノマー性ヒドリドシラン）の残留濃度、運転モード（すなわち連続的かまたはパルスか）、音響キャビテーション及び／またはキャピラリ波を生成する超音波源／音響変換器の振幅及び周波数によって、並びに冷却装置を介しても調節されることを特徴とする、前記（1）～（10）のいずれか一つに記載の方法。

40

(12)

純粋な液状ヒドロシランの使用の場合には基材を、モル質量が32g／モルと $1 \cdot 10^6$ g／モルの間のガス状シラン及び／または液状もしくは固形ヒドリドシランでコーティングし、ヒドリドシラン溶液の使用の場合には基材を、ガス状シラン及び／または液状もしくは固形ヒドリドシランでばかりでなく、溶剤-ヒドリドシラン-エアロゾル液滴の形で存在するガス状シラン及び／またはヒドリドシランでもコーティングすることを特徴とする、前記（1）～（11）のいずれか一つに記載の方法。

50

(1 3)

エアロゾル液滴が、反応容器中の閉鎖可能な開口部を通して基材表面の方に向けて案内されることを特徴とする、前記(4)～(12)のいずれか一つに記載の方法。

(1 4)

ステップc)からの反応生成物をエアロゾルに転換する代わりに、その反応生成物を、回転コート法及び／または浸漬コート法及び／またはドクターブレードコート法及び／またはインクジェット印刷を使ってステップd)に従い基材の表面と接触させることを特徴とする、前記(1)～(3)並びに(5)～(11)のいずれか一つに記載の方法。

(1 5)

コーティングの後に、水素含有及び／または低圧雰囲気下に転化を行うことを特徴とする、前記(1)～(14)のいずれか一つに記載の方法。

10

(1 6)

ステップc)に従い重合する間に、UV照射を行う及び／または熱エネルギーを供給することを特徴とする、前記(1)～(15)のいずれか一つに記載の方法。

(1 7)

前記(1)～(16)のいずれか一つに記載の方法によって製造された、ケイ素含有層。

(1 8)

埋蔵されたナノパーティクルを含むかまたは含まない半導体薄層または絶縁性薄層の製造のための、前記(17)に記載のケイ素含有層の使用。

【図1】

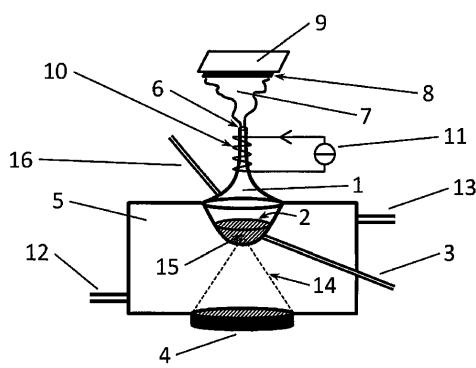


Fig. 1

【図2】

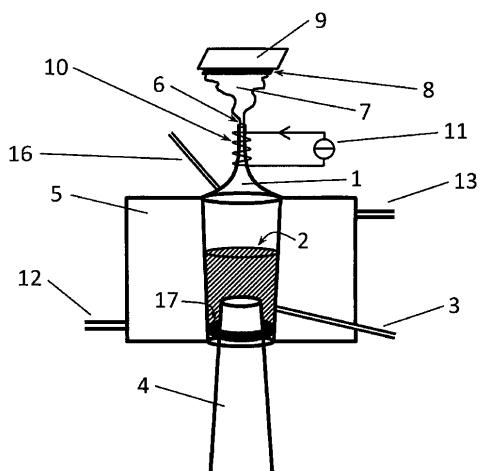


Fig. 2

【図3】

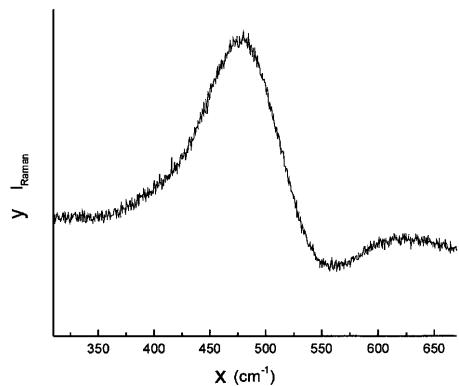


Fig. 3

【図5】

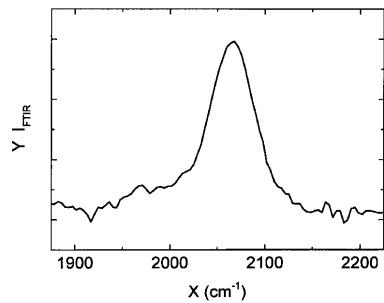


Fig. 5

【図6】

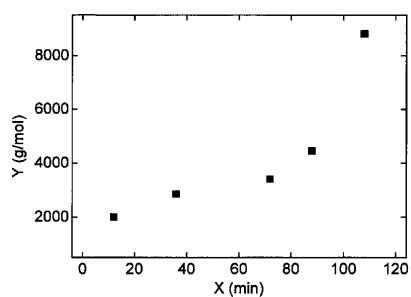


Fig. 6

【図4】

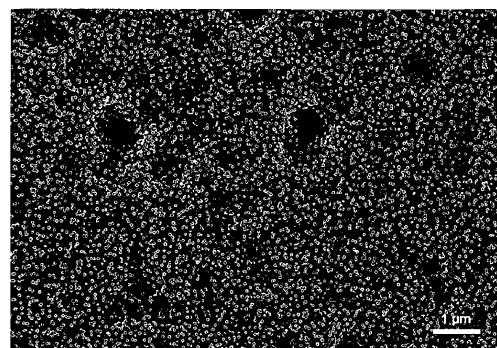


Fig. 4

【図7】

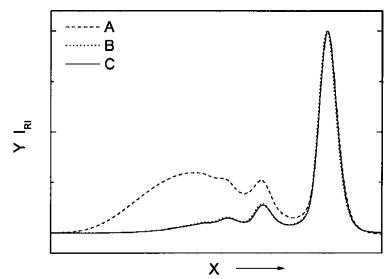


Fig. 7

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 21/368 (2006.01) H 01 L 21/368 Z

(72)発明者 カーディツ・ベディニ・アンドリュー・パオロ
ドイツ連邦共和国、52062 アーヘン、アンヌンティアテンバッハ、39

審査官 綿引 隆

(56)参考文献 特開2009-076841(JP,A)
特表2013-520389(JP,A)
特開2003-313299(JP,A)
特表2013-531740(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0291665(US,A1)
米国特許出願公開第2003/0229190(US,A1)
特開平04-218533(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0093122(US,A1)
特開2004-165474(JP,A)
特表2006-518550(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 21 / 205
H 01 L 21 / 312
H 01 L 21 / 316
H 01 L 21 / 368
C 01 B 33 / 04
C 08 G 77 / 60