

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

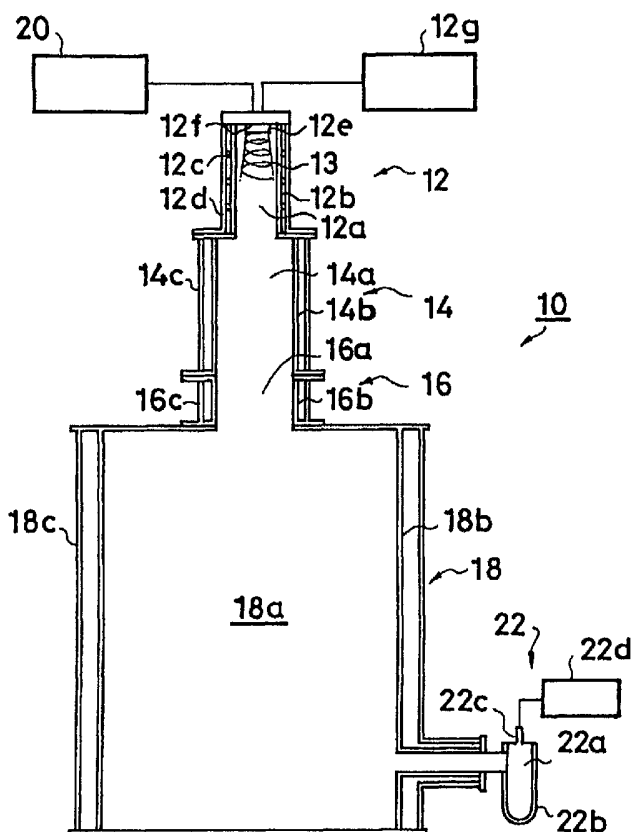
(10) 国際公開番号
WO 2004/019393 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/208
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010380
- (22) 国際出願日: 2003年8月15日 (15.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-243004 2002年8月23日 (23.08.2002) JP
特願2002-376019 2002年12月26日 (26.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松木安生 (MAT-SUKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 岩沢晴生 (IWASAWA, Haruo) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 加藤仁史 (KATO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SILICON FILM AND METHOD FOR FORMING SILICON FILM

(54) 発明の名称: シリコン膜形成用組成物およびシリコン膜の形成方法



(57) Abstract: A composition for forming a silicon film containing silicon particles and a dispersing medium, and a method for forming a silicon film wherein a coating film of the above composition is formed on a substrate and then, an instantaneous fusion, a heat treatment or an optical treatment is conducted. Using the composition and method, a poly-crystal silicon film having a desired thickness that may be used as a silicon film for a solar battery can be efficiently produced in a simple and easy way.

(57) 要約: シリコン粒子および分散媒を含有するシリコン膜形成用組成物並びに基体上に上記シリコン膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで瞬間溶融、熱処理あるいは光処理するシリコン膜の形成方法。この組成物および方法によれば、太陽電池のシリコン膜として用いられるような、所望の膜厚を有する多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成することができる。

WO 2004/019393 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

シリコン膜形成用組成物およびシリコン膜の形成方法

5 技術分野

本発明はシリコン膜形成用組成物およびシリコン膜形成方法に関する。さらに詳しくは、特定のシリコン粒子を含有するシリコン膜形成用組成物および該組成物を用いて多結晶シリコン膜を形成する方法に関する。

10 従来技術

従来、太陽電池の製造に用いられるアモルファスシリコン膜や多結晶シリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法あるいは光CVD法等が利用されている。一般的にはポリシリコン膜の形成には熱CVD法
15 (J. Vac. Sci. Technology., 14巻1082頁(1977年)参照)が、またアモルファスシリコン膜の形成にはプラズマCVD法 (Solid State Com., 17巻1193頁(1975年)参照)が広く用いられている。

しかし、これらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、気相反応を用
20 いるため気相でシリコン粒子の副生による装置の汚染や異物の発生が生じ、生産歩留まりが低い、原料がガス状であるため表面に凹凸のある基板には均一膜厚のものが得られにくい、膜の形成速度が遅いため生産性が低い、プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である、などの問題があり更なる改良が待たれていた。

25 また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみでなく、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高につながって

いる。

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平1-29661号公報にはガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されているが、原料の水素化ケイ素を気化と冷却を
5 続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難であるという問題がある。

また、特開平7-267621号公報には、低分子量の液体状水素化ケイ素を基板上に塗布する方法が開示されているが、この方法は系が不安定なために取り扱いに難点があるとともに、液体状であるため、大面積基板に应用する場合に均一
10 膜厚を得るのが困難である。

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許GB-2077710Aに報告されているが、溶媒に不溶なためコーティング法によって膜を形成することはできない。

さらに、太陽電池などに用いるための多結晶シリコン膜の製造は、モノシランガスやジシランガスを原料とした熱CVD法(J. Vac. Sci. Technology., 14巻1082頁(1977年)等)によるか、またはプラズマCVD法(Solid State Com., 17巻1193頁(1975年)等)等により先ずアモルファスシリコン膜を形成し、次いでレーザーアニールや水素プラズマ処理等で多結晶シリコン膜に変換する方法によるのが主流である。このような熱またはプラズマCVD法を利用するシリコン膜の形成においては、①気相反応が用いられるため、気相においてシリコンの粒子が発生して装置の汚染や異物の発生が生じそれにより生産歩留まりが低くなる、②原料がガス状であるため表面に凹凸のある基板上には均一膜厚のシリコン膜を形成し難い、③
20 膜の形成速度が遅いため生産性が低い、④プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である、などの問題があり更なる改良が待たれていた。

発明の開示

本発明の目的は、上記の如き従来技術の欠点を解消して、所望の膜厚を有する多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成するための組成物および方法を提供することにある。

5 本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、シリコン粒子および分散媒を含有する、シリコン膜形成用組成物により達成される。

また、本発明の上記目的および利点は第二に、基体上に上記シリコン膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで瞬間溶融、熱処理あるいは光処理するシリコン膜
10 の形成方法によって達成される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に用いられるシリコン粒子を製造するための熱プラズマ処理装置の断面構成を示す説明図である。

15

発明の好ましい実施形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のシリコン膜形成用組成物は、シリコン粒子および分散媒を含有する。

上記シリコン粒子としては、本発明の目的および効果を損なわない限りどのようなものでも使用できるが、多結晶または単結晶であり、かつ高純度であることが好ましい。このようなシリコン粒子は、例えば、多結晶または単結晶シリコンのインゴットを粉碎処理することにより製造することができ、またこのように粉碎処理して得た粉碎シリコンをさらに熱プラズマ処理に付して製造することができる。ここで使用できるインゴットとしては、高純度のi型シリコンインゴット、
20 n型シリコンインゴットおよびp型シリコンインゴットを挙げることができる。

上記i型シリコンインゴットは高純度であることが好ましく、例えば純度99.99%以上のもの、さらに好ましくは純度99.9999%以上であることが好ましい。

参照) や、王水、フッ化水素酸水溶液等の適宜の洗滌剤を使用した洗滌法を採用することができ、またこれらを組み合わせて使用することもできる。

上記湿式粉碎の際には、ビーズミル、ボールミル、高圧液液衝突型ミル等を用いて、公知の方法で実施することができる。湿式粉碎の際に使用する媒体として
5 は、後述の本発明の組成物に含有されるべき分散媒を使用することができる。

湿式粉碎後のシリコン粒子の粒径は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるべきシリコン粒子の粒径に調整することができる。

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるシリコン粒子の粒径は、所望の膜厚等に応じて適宜の値とすることができる。例えば0.001~20 μm とす
10 ることができ、さらに0.005~10 μm とすることができ、さらに0.01~5 μm とすることができる。

また、粉碎シリコンをさらに熱プラズマ処理に付したのち本発明のシリコン粒子として用いる場合には、先ず粉碎シリコンを、上記と同様にして、上記の如きシリコンインゴットを、乾式粉碎または湿式粉碎などの任意の方法によって粉碎
15 して得ることができる。場合によっては乾式粉碎で適当な大きさまで予備粉碎した後、さらに別途乾式粉碎する方法や分散媒を使用して湿式粉碎する方法をとることもできる。

上記の乾式による予備粉碎の際には、チップクラッシャー、ハンマークラッシャー、カッターミルなどを用いて、公知の方法で実施することができる。このよ
20 うな予備粉碎では、シリコン粒子の粒径として10~5,000 μm 程度、好ましくは50~1,000 μm 程度とすることが後の工程に便利である。

上記、乾式による予備粉碎後にさらに乾式粉碎を行う際にはビーズミル、ボールミルなどを用いて、また、乾式による予備粉碎後に湿式粉碎を行う際にはビーズミル、ボールミル、高圧液液衝突型ミルなどを用いて、それぞれ公知の方法で
25 実施することができる。湿式粉碎の際に使用する媒体としては、後述の本発明の組成物に含有されるべき分散媒を使用することができる。

上記粉碎処理終了後、前記と同様の理由により、前記の如き適当な洗滌剤を用いて洗滌することが好ましい。

なお、熱プラズマ法に適用される上記粉碎シリコンの平均粒径は、通常、 $0.01 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

このようにして得られた粉碎シリコンを熱プラズマ処理に付す。

- 5 すなわち、このようにして得られる粉碎シリコンは、熱プラズマ処理工程に送られる。熱プラズマ処理には、例えば特開2000-219901号公報に示される熱プラズマ処理装置を用いることができる。

10 図1に示す熱プラズマ処理装置10は、プラズマ室12aを持つプラズマトーチ12と、石英二重管14と、冷却二重管16と、急冷管18と、粉碎シリコン供給装置20と、製品回収部22とを有する。

ここで、プラズマトーチ12は、内部に熱プラズマ（プラズマ焰）13を発生させるプラズマ室12aを構成する石英管12bと、この石英管12bの外側に取り付けられる高周波発信用コイル12cと、この高周波発信用コイル12cの外側に設けられる冷却用外套管12dと、この石英管12bの上部に設けられ、
15 噴出方向が接線方向、軸方向および半径方向の3方向にプラズマ用ガスを噴出するガス噴出口12eと、プラズマ室12a内に形成された熱プラズマ13に粉碎シリコンを供給する供給口12fとを有する。プラズマトーチ12は、石英管12bと外套管12dとの二重管で、その間にコイル12cを介挿する構成となっているが、コイル12cは外側に巻回してもよいし、3以上の多重管構成であってもよく、またそのサイズも特に制限的ではない。また、ガス噴出口12eの
20 プラズマ用ガスの噴出方向も3方向に限定されず、種々の方向に噴出させるようにしてもよい。

ガス噴出口12eは、プラズマトーチ12の外上側で1つまたは複数のガス供給源12gに接続される。ガス供給源12gからガス噴出口12eにプラズマ用
25 ガスが供給されると、ガス噴出口12eからプラズマ室12aに上記3方向からプラズマ用ガスが噴出し、この噴出したプラズマ用ガスは、高周波（RF）電源から高周波電圧が印加された高周波発信用コイル12cによってプラズマ化され、プラズマトーチ12のプラズマ室12a内に熱プラズマ13を形成する。なお、

ガス噴出口12eから供給されるプラズマ用ガスは、アルゴン、ヘリウムなどの希ガス、水素、窒素などのガスおよびこれらの混合ガスに制限される。また、ガス噴出口12eから供給される上記ガスの供給量は、プラズマ室12aのサイズや、熱プラズマ13の性状や、粉碎シリコンの処理量などに応じて適宜選択すればよい。また、高周波発信用コイル12cに印加される高周波電圧の高周波（周波数）および電圧（または電力）は、特に制限的ではなく、熱プラズマ13の温度などの性状などに応じて適宜選択すればよい。

ここで、このようにして形成される熱プラズマ13の温度は、粉碎シリコンを気相化する必要があるため、このシリコンの沸点以上である必要がある。

10 なお、熱プラズマ13の温度が高いほど粉碎シリコンの気相化が容易となるので、熱プラズマ13の温度は高ければ高いほど好ましいが、特に制限的ではない。

例えば、具体的には、熱プラズマ13の温度を6,000℃以上とすることも可能である。一方、上限も特に制限はなく、計測が困難であるため、上限を決めることは困難であるが、理論上は10,000℃程度に達するものと考えられる。

15 また、熱プラズマ13の雰囲気は、特に制限的ではないが、大気圧以下の雰囲気、すなわち大気圧雰囲気または減圧雰囲気であるのが好ましい。熱プラズマ13の大気圧以下の雰囲気としては、特に制限的ではないが、200 Torr～600 Torrであるのが好ましい。

20 粉碎シリコンの供給口12fも、プラズマトーチ12の外上側で粉碎シリコン供給装置20に接続される。粉碎シリコン供給装置20から供給口12fに、粉碎シリコンはキャリアガスに担持されて、熱プラズマ中に導入される。粉碎シリコンの担持用キャリアガスは、アルゴン、ヘリウムなどの希ガス、水素、窒素などのガス、およびこれらの混合ガスに制限される。なお、プラズマ用ガスまたはその一部（混合前のガスの1つまたは2つ以上）を粉碎シリコンの担持用キャリアガスとして用いてもよい。このようにして、熱プラズマ13中に導入された粉碎シリコンは、熱プラズマ13の熱によって加熱されて、一瞬の内に気体化し、熱プラズマ13中では、粉碎シリコンは気相状態で存在することになる。ここで、供給口12fから供給される粉碎シリコンの供給量、および粉碎シリコンを担持

するキャリアガスの種類や供給量も、特に制限的ではなく、熱プラズマ13の性状や、粉碎シリコンの処理量などに応じて適宜選択すればよい。

石英二重管14は、プラズマトーチ12の下側に設けられ、内部に、熱プラズマ13によって気相化された粉碎シリコンのガスを熱プラズマ13から導出させ、
5 第1次冷却する冷却室14aを構成する、プラズマトーチ12の石英管12bより少し大径の石英管14bと、この石英管14bの外側に設けられる冷却用外套管14cとを有する。冷却二重管16は、石英二重管14の下側に設けられ、内部に、石英二重管14において第1次冷却された気相、液相または固相のシリコンをさらに第2次冷却する冷却室16aを構成する、石英二重管14の石英管1
10 4bと略同径の内管16bと、この内管16bの外側に設けられる冷却用外套管16cとを有する。

急冷管18は、冷却二重管16の下側に設けられ、内部に、冷却二重管16において第2次冷却された気相、液相または固相のシリコンを急冷却して、本発明
15 に用いられるシリコン粒子を生成するシリコン粒子生成室18aを構成する、冷却二重管16の石英管16bより大幅に大径の内管18bと、この内管18bの外側に設けられる冷却用外套管18cとを有する。この急冷管18のシリコン粒子生成室18aにおいては、冷却二重管16において第2次冷却された気相または液相のシリコンを急冷却して、気相または液相シリコンから一気に、固相の粉碎シリコンより微細化された、すなわち本発明に用いられる熱プラズマ処理され
20 たシリコン粒子が生成される。

ここで、気相または液相状態のシリコンを急冷する急冷管18のシリコン粒子生成室18a内の雰囲気は、シリコンの酸化、すなわち、金属シリコンの酸化物の生成を抑制もしくは防止するため、不活性雰囲気あるいは還元性雰囲気であるのが好ましい。ここで、不活性雰囲気あるいは還元性雰囲気としては、特に制限
25 的ではないが、例えば、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)、窒素(N₂)の少なくとも1種の不活性ガス雰囲気、またはこれらの不活性ガスに水素(H₂)を含む雰囲気、具体的には、アルゴン雰囲気やヘリウム雰囲気などの希ガス雰囲気を始めとして、窒素ガス雰囲気やアルゴンまたはヘリウムと窒素ガスの混合ガス

5 5 霧囲気などの不活性霧囲気や、水素を含むアルゴン霧囲気、水素を含むヘリウム霧囲気、水素を含む窒素ガス霧囲気などの還元性霧囲気を挙げることができ、また、その還元性の度合いも制限的ではない。さらに、石英二重管 1 4、冷却二重管 1 6 および急冷管 1 8 も、プラズマトーチ 1 2 と同様に二重管構成となっているが、本発明はこれに限定されず、3 以上の多重管構成であってもよく、またそのサイズも特に制限的ではない。

10 製品回収部 2 2 は、急冷管 1 8 のシリコン粒子生成室 1 8 a において生成された熱プラズマ処理に付されたシリコン粒子を回収する部分で、急冷管 1 8 の外側下部に設けられ、シリコン粒子生成室 1 8 a に連通する回収室 2 2 a と、回収室 2 2 a とシリコン粒子生成室 1 8 a の連通部との間に設けられ、シリコン粒子をキャリアガスやプラズマ用ガスなどの流動化ガスと分離して、回収するフィルタ 2 2 b と、シリコン粒子生成室 1 8 a 内のシリコン粒子を上記流動化ガスとともに吸引し、フィルタ 2 2 b によって分離された上記流動化ガスのみを吸引排出するガス吸引排出口 2 2 c とを有する。

15 このガス吸引排出口 2 2 c は、製品回収部 2 2 の外上側でガス吸引源 2 2 d に接続される。ガス吸引源 2 2 d によってガス吸引口 2 2 c を経て吸引される流動化ガスは、熱プラズマ 1 3 を発生するのに用いられたアルゴンや窒素などのプラズマ用ガスおよびアルゴンなどの粉碎シリコンのキャリアガスからなり、シリコン粒子生成室 1 8 a からシリコン粒子とともに製品回収部 2 2 に吸引されるが、
20 シリコン粒子生成室 1 8 a で生成される粒子は、フィルタ 2 2 b によって回収室 2 2 a に完全に回収され、ガス吸引排出口 2 2 c からは、フィルタ 2 2 b によって分離された流動化ガスのみが排出される。

25 なお、粉碎シリコン供給装置 2 0 は、粉碎シリコンをアルゴンなどのキャリアガスに担持させてプラズマトーチ 1 2 の熱プラズマ 1 3 に供給するためのもので、粉碎シリコンを貯留する貯留室と、この貯留室に貯留された粉碎シリコンをキャリアガスに担持させる混合室と、この混合室にキャリアガスを供給するガス供給源などとを有する。図示例のシリコン粒子を製造するための熱プラズマ処理装置 1 0 は、粉碎シリコンを気相化するプラズマトーチ 1 2 と気相の粉碎シリコンを

急冷してシリコン粒子を生成する急冷管 18 との間に中間冷却を行うための第 1 次および第 2 次冷却の 2 段冷却を行う石英二重管 14 および冷却二重管 16 を有しているが、これらの中間冷却手段を全く有していなくてもよいし、1 段の中間冷却を行う手段を有していてもよいし、3 段以上の中間冷却を行う手段を有していてもよい。

本発明のシリコン粒子製造過程の熱プラズマ処理工程を実施する熱プラズマ処理装置は、基本的に以上のように構成されるが、以下にその作用およびシリコン粒子製造のための熱プラズマ処理工程について説明する。

始めに、上記のようにして得られる粉碎シリコンが熱プラズマ処理工程に送られ、図 1 に示す熱プラズマ処理装置 10 の粉碎シリコン供給装置 20 に供給される。このとき、熱プラズマ処理装置 10 においては、プラズマトーチ 12 の高周波発信用コイル 12c には所定の高周波電圧が印加され、ガス噴出口 12e からはガス供給源 12g より供給されたプラズマ用ガスが噴出しており、プラズマ室 12a 内には熱プラズマ（プラズマ焰）13 が発生し、維持されている。

続いて、粉碎シリコン供給装置 20 から供給口 12f を通ってプラズマ室 12a 内に形成された熱プラズマ 13 に粉碎シリコンが供給されると、該粉碎シリコンが蒸発して気相状態となる。このようにして、熱プラズマ 13 によって気相状態になった粉碎シリコンは、プラズマ室 12a から下降して熱プラズマ 13 から抜け出し、石英二重管 14 の冷却室 14a に入り、第 1 次冷却され、さらに下降して冷却二重管 16 の冷却室 16a に入り、第 2 次冷却される。

続いて、第 2 次冷却されて気相状態または一部液相状態になった粉碎シリコンは、さらに下降して急冷管 18 のシリコン粒子生成室 18a に入る。

シリコン粒子生成室 18a のサイズは、冷却二重管 16 の冷却室 16a サイズに比べて極めて大きいので、シリコン粒子生成室 18a に入った気相状態または一部液相状態になったシリコンは、急冷され、一気に凝固して、原料である粉碎シリコンより微細化された、すなわち粉碎シリコンの粒径より小さい、例えば十数分の 1 の粒径の熱プラズマ処理に付されたシリコン粒子が生成される。

上述したように、熱プラズマ処理に付されたシリコン粒子の製造方法において

は、石英二重管 14 および冷却二重管 16 による 2 段の中間冷却に限定されず、1 段の中間冷却でも、3 段以上の中間冷却であってもよい。

熱プラズマ処理に付されたシリコン粒子の製造方法は、基本的に以上のように構成される。

- 5 本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される熱プラズマ処理に付されたシリコン粒子の粒径は、所望の膜厚などに応じて適宜の値とすることができる。例えば 0.001~10 μm とすることができ、さらに 0.005~5 μm とすることができ、さらに 0.01~1 μm とすることができる。

- 10 本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される分散媒としては、上記のシリコン粒子を分散しかつシリコン粒子と反応しないものが用いられる。例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフランテトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；およびプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの極性溶媒を挙げることができる。これらのうち、
15 該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独でもあるいは 2 種以上の混合物としても使用できる。

- 25 本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるシリコン粒子の含有量は、所望の膜厚等に応じて適宜の値とすることができる。例えば組成物の全量に対して、1~50 質量% とすることができ、さらに 5~25 質量% とすることができる。

本発明のシリコン膜形成用組成物は、上記の如くシリコン粒子および分散媒を含有するものであるが、さらに、式 $Si_i H_{2i+2}$

ここで、 i は 2 ~ 8 の整数である、
で表される水素化鎖状シラン化合物、
式 $S i_j H_{2j}$

ここで、 j は 3 ~ 10 の整数である、

5 で表される水素化環状シラン化合物 および

式 $S i_k H_k$

ここで、 k は 6 ~ 10 の偶数である、

で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の
シラン化合物を含有することができる。なお、「かご状」とは、プリズマン骨格、

10 キューバン骨格、五角柱型骨格等を含むものを意味する。

このようなシラン化合物としてはシクロペンタシラン、シクロヘキサシランお
よびシリルシクロペンタシランよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物
が特に好ましい。

これらのシラン化合物は、ジフェニルジクロロシランから製造されるデカフェ
15 ニルシクロペンタシランおよびドデカフェニルシクロペンタシランを経て製造す
ることができる。

これらのシラン化合物は単独であるいは 2 種以上の混合物として用いることが
できる。

このようなシラン化合物の使用量としては、本発明のシリコン膜形成用組成物
20 の全量に対して 30 質量%以下とすることができ、さらに 10 質量%以下とする
ことができる。

本発明のシリコン膜形成用組成物には、本発明の目的と機能を損なわない範囲
で必要に応じてさらに界面活性剤を添加することができる。このような界面活性
剤は、カチオン系、アニオン系、両イオン系または非イオン系であることができ
25 る。このうち、非イオン系界面活性剤は、組成物の塗布対象物への濡れ性を良好
化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の
発生などの防止に役立つ点で好ましく使用できる。

次に本発明のシリコン膜の形成方法について説明する。

本発明のシリコン膜の形成方法は、例えば以下の態様においてなされることが好ましい。

(1) 基体上に、シリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで溶融結着する、多結晶シリコン膜の形成方法。

5 (2) 基体上に、シリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで、式 $S i_i H_{2i+2}$

ここで、 i は 2～8 の整数である、

で表される水素化鎖状シラン化合物、

式 $S i_j H_{2j}$

10 ここで、 j は 3～10 の整数である、

で表される水素化環状シラン化合物 および

式 $S i_k H_k$

ここで、 k は 6～10 の偶数である、

で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の

15 シラン化合物を溶媒の存在下または不存在下で塗布し、次いで熱および/または光で処理する、多結晶シリコン膜の形成方法。

(3) 基体上に、シリコン粒子、分散媒および式 $S i_i H_{2i+2}$

ここで、 i は 2～8 の整数である、

で表される水素化鎖状シラン化合物、

20 式 $S i_j H_{2j}$

ここで、 j は 3～10 の整数である、

で表される水素化環状シラン化合物 および

式 $S i_k H_k$

ここで、 k は 6～10 の偶数である、

25 で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のシリコン化合物を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで熱および/または光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。

上記 (1) の態様において、使用できる基体としては特に限定されない。塗膜

を形成する基板は平面でも、段差のある非平面でもよく、その形態は特に限定されるものではない。

- 基板の材質の具体例としては、ガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、
- 5 ソーダガラス、鉛ガラス、ランタン系ガラス等が使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄およびステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物等を使用することができる。さらにこれらの基板の形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限され
- 10 るものではない。

- 上記のような基体上にシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成するには、例えばスプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、スピコート法、ワイヤーコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法などの適宜の方法により塗布した後、分散媒を除去することにより実施するこ
- 15 とができる。

塗膜形成工程は非酸化性雰囲気下で実施されることが好ましい。このような雰囲気を実現するためには、酸素、二酸化炭素等の酸化性物質を実質的に含有しない雰囲気とすればよく、具体的には、窒素、水素、希ガスおよびこれらの混合ガス中の雰囲気が好ましく使用できる。

- 20 上記分散媒除去工程においては、室温で静置することにより分散媒が自然に蒸散するのを待ってもよいが、加熱することにより一層効果的に分散媒の除去が行える。分散媒除去工程において加熱する場合には、オープン、ホットプレート等の適当な加熱器具を用い、通常100～400℃程度の温度で、1～120分程度の加熱で十分である。

- 25 塗膜の膜厚は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるシリコン粒子の粒径により異なるが、例えば0.001～10 μ mとすることができ、好ましくは0.01～5 μ m程度となるように塗布する。なお、上記膜厚は分散媒除去後の膜厚として理解されるべきである。

このようにして形成された塗膜は、次いで、熔融結着することにより、多結晶シリコン膜とすることができる。

ここで熔融結着とは、塗膜中に含有されるシリコン粒子の少なくとも表層部を短時間のうちに熔融させ、隣接する他のシリコン粒子と結着させることにより、

- 5 全体としてシリコン膜を形成することをいう。

このような熔融結着を行うには、例えばアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源とした光照射により実施することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常1000～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は170nm～600nmが好ましい。

また、パルス幅1.5ms以下の閃光発光によっても熔融結着を実現することができる。

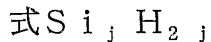
- 15 閃光の照射は、閃光放電ランプ（またはフラッシュランプ）で行うことができる。閃光放電ランプとしては、例えば発光用希ガスが封入された、石英ガラスの棒状放電容器からなるものが用いられる。これらの閃光放電ランプとしては、例えば電流密度1.5～3.0kA/cm²で1回の閃光発光をするものが好ましく用いられる。その例は、例えば特開2001-185088号公報に開示されている。照射回数は1回～複数回であることができる。照射時の温度は、例えば-273℃～1,000℃の広範囲に亘ることができる。また、照射時の雰囲気は特に限定されないが、非酸化性雰囲気下で実施するのが好ましい。非酸化性雰囲気としては前記したと同様の雰囲気が用いられる。

- 25 上記(2)の態様において、使用できる基体、および基体上にシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成する方法については(1)の態様の場合と同様である。

次いで、上記の塗膜上に、式Si_iH_{2i+2}

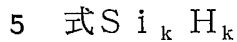
ここで、iは2～8の整数である、

で表される水素化鎖状シラン化合物、



ここで、 j は 3 ~ 10 の整数である、

で表される水素化環状シラン化合物 および



ここで、 k は 6 ~ 10 の偶数である、

で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のシラン化合物を溶媒の存在下または不存在下で塗布する。上記シラン化合物としては、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシリルシクロペンタシラ

10 ンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が好ましい。

上記シラン化合物を塗布する際に使用できる溶媒としては、前述した本発明のシリコン膜形成用組成物が含有することのできる分散媒と同様のものを使用することができる。溶媒を使用する場合、溶液中のシラン化合物の濃度は 1 ~ 30 質量%とすることができる。

15 このような組成物を塗布する際には、上記 (1) の態様において、シリコン粒子および分散媒を含有する組成物を塗布する場合と同様に実施することができる。

シラン化合物の塗布量は、溶媒除去後に少なくともすべてのシリコン粒子がシラン化合物に埋没する量とすることが好ましい。

20 上記の如く形成された塗膜は、次いで、光および/または熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。

上記光処理に際しては、可視光線、紫外線、遠紫外線その他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光その他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマ
25 レーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは 10 ~ 5,000 W の出力のものが用いられる。通常 100 ~ 1,000 W で十分である。これらの光源の波長は塗膜中のポリシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが 170 nm ~ 600 nm が好ましい。

また、上記熱処理は、好ましくは100～1,000℃で、より好ましくは200～850℃で、さらに好ましくは300℃～500℃の温度で行われる。熱処理の加熱時間は好ましくは10～120分、より好ましくは15～60分である。

- 5 上記光処理および/または熱処理は非酸化性雰囲気下で行うことが好ましく、窒素、アルゴン、水素を含有するアルゴンあるいは水素を含有する窒素の雰囲気下で行うことがさらに好ましい。

上記(3)の態様において、使用できる基体は上記(1)の態様の場合と同様である。

- 10 基体上に、シリコン粒子、分散媒および式 $Si_i H_{2i+2}$

ここで、 i は2～8の整数である、

で表される水素化鎖状シラン化合物、

式 $Si_j H_{2j}$

ここで、 j は3～10の整数である、

- 15 で表される水素化環状シラン化合物 および

式 $Si_k H_k$

ここで、 k は6～10の偶数である、

で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物を含有する組成物の塗膜を形成する際の塗布方法としては、上記

- 20 (1)の態様において、シリコン粒子および分散媒を含有する組成物を塗布する場合と同様に実施することができる。

上記の如く形成された塗膜は、次いで、光および/または熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。光および/または熱処理に際しては、上記(2)の態様の場合と同様の条件で実施することができる。

- 25 以下、実施例により本発明を詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例

実施例における碁盤目剥離試験および抵抗率は、次のようにして測定した値である。

密着性（碁盤目剥離試験）：

密着性は、碁盤目剥離試験を J I S K-5400 に準拠して行うことにより
5 評価した。碁盤目 100 個中、剥離せずに残った碁盤目の数を記録した。

抵抗率：

N P S（株）製、抵抗率測定器「Σ-5」を用いてシリコン膜の抵抗率を測定した。同一のシリコン膜について、異なる位置で 10 点測定した値の平均値をもって抵抗率とした。

10 合成例 1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 3 L の 4 つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン 1 L とリチウム金属 18.3 g を仕込み、アルゴンガスでバブリングした。

この懸濁液を 0℃ で攪拌しながらジフェニルジクロロシラン 333 g を滴下ロートより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに 12 時間攪拌を続けた。反応混合物を 5 L の氷水に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をろ別し、水でよく洗滌した後シクロヘキサンで洗滌し、真空乾燥することにより白色固体 140 g を得た。この白色固体 100 g と乾燥したシクロヘキサン 1,000 mL を 2 L のフラスコに仕込み、塩化アルミニウム 4
20 g を加え、攪拌しながら室温下で乾燥した塩化水素ガスを 8 時間バブリングした。

ここで、別途に水素化リチウムアルミニウム 40 g とジエチルエーテル 400 mL を 3 L のフラスコに仕込み、アルゴン雰囲気下、0℃ で攪拌しながら上記反応混合物を加え、同温度にて 1 時間攪拌後さらに室温で 12 時間攪拌を続けた。

反応混合物より副生物を除去した後、70℃、10 mmHg で減圧蒸留を行ったところ、無色の液体が 10 g 得られた。このものは IR、¹H-NMR、²⁹
25 Si-NMR、GC-MS の各スペクトルより、シクロペンタシランであることが判った。このシクロペンタシラン 10 g を 100 mL のフラスコに入れアルゴン雰囲気下、攪拌しながら 500 W の高圧水銀灯を 20 分間照射した後、キシレ

ン90gで希釈すると白色沈殿が生じるが、沈殿物をろ過してキシレン可溶性のシラン系塗布液を調製した。

合成例2

シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒
5 径8mmのシリコン粉を、さらにステンレス製のボールミルに仕込み、窒素雰囲気
中、室温で8時間乾式粉碎し、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子を得た。こ
こで得た平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子を1%濃度のフッ化水素酸で洗滌、
さらにイオン交換水で粒子を洗滌した後 30°C で真空乾燥した。

次いで、図1に示す熱プラズマ処理装置10を用いて、シリコン粒子を製造し
10 た。ここで、図1に示す熱プラズマ処理装置10において、プラズマトーチ12
の石英管12b、石英二重管14の石英管14b、冷却二重管16の内管16b
および急冷管18の内管18bの寸法は、それぞれ内径 55mm で長さ 220m
m、内径 120mm で長さ 250mm 、内径 120mm で長さ 100mm および
内径 400mm で長さ 900mm であった。

15 また、プラズマトーチ12の高周波発信用コイル12cには、約 4MHz 、約
 6kV の高周波電圧を印加し、ガス噴出口12eから噴出されるプラズマ用ガス
には、アルゴン $100\text{リットル}/\text{min}$ 、水素 $10\text{リットル}/\text{min}$ の混合ガス
を用いた。

このとき、プラズマトーチ12のプラズマ室12aに形成された熱プラズマ1
20 3の雰囲気は約 450Torr の減圧雰囲気であった。また、粉碎シリコンは、
プラズマトーチ12の供給口12fからキャリアガスである $5\text{リットル}/\text{min}$
のアルゴンに担持されて、 $10\text{g}/\text{h}$ の割合で熱プラズマ13中に供給された。
また、急冷管18のシリコン粒子生成室18a内の雰囲気は水素を含むアルゴン
からなる還元性雰囲気とした。

25 このように製造されたシリコン粒子は、平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ であった。

合成例3

シリコン多結晶（抵抗率 $3.3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径 9m
mのシリコン粉を、さらにステンレス製のボールミルに仕込み、窒素雰囲気中、

室温で8時間乾式粉碎し、平均粒子径6 μm のシリコン微粒子を得た。ここで得た平均粒子径6 μm のシリコン微粒子を1%濃度のフッ化水素酸で洗滌、さらにイオン交換水で粒子を洗滌した後30°Cで真空乾燥した。

次いで、図1に示す熱プラズマ処理装置を用いて合成例2と同様にしてシリコン粒子を製造した。

このように製造されたシリコン粒子の平均粒径は0.1 μm であった。

実施例1

シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径100 μm のシリコン粉を王水で洗滌後、さらに1%濃度のフッ化水素酸で洗滌したもの60gと脱気したキシレン340gおよび CCl_4 60gを窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、60°Cで50分間湿式粉碎し、平均粒子径0.15 μm のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーターを用いてガラス基板に塗布し200°Cで30分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。さらにこの塗膜上の上記合成例1で得られた塗布液をディップコーターで塗布し200°Cで30分間乾燥後、さらに400°Cで30分間焼成しシリコン微粒子を連結させた。かくして得られたシリコン膜の膜厚は5.4 μm であった。シリコン膜の密着性について碁盤目剥離試験を行ったところ、100個の碁盤目中100個が剥離せずに残った。また、このシリコン膜のXRD分析では、28.5°に(111)、47.4°に(220)、56.3°に(311)、69.3°に(400)に帰属されるピークを示し多結晶体であることが判った。またESCA分析では99 eVに金属Siに帰属されるピークが観察された。このシリコン膜の抵抗率は $1.5 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ であった。

実施例2

実施例1で用いたシリコン単結晶インゴットの代わりにリン原子を 10^{17}atom/cm^3 の濃度でドーピングしたn型のインゴット（抵抗率0.1 Ωcm ）を用いて、他は実施例1と同様にして膜厚5.8 μm のシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜について密着性評価、抵抗率評価を行った結果を表1に示

す。

実施例 3

実施例 2 で用いた n 型のインゴットに替えてホウ素原子を $10^{18} \text{ atom/cm}^3$ の濃度ドーピングした p 型のインゴット（抵抗率 $0.5 \Omega \text{ cm}$ ）を用いて、
5、他は実施例 1 と同様にして膜厚 $5.6 \mu\text{m}$ のシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜について密着性評価、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 と同様にして、シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径 $100 \mu\text{m}$ のシリコン粉を王水で洗滌後、さらに 1%
10 濃度のフッ化水素酸で洗滌したもの 60 g と脱気したキシレン 340 g および CCl_4 60 g を窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、 60°C で 50 分間湿式粉碎し、平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーターを用いてガラス基板に塗布し 200°C で 30 分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。この
15 シリコン膜に波長 308 nm の XeCl のエキシマレーザー光を $3,700 \text{ J/m}^2$ 照射してシリコン微粒子を熔融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜（膜厚 $5.3 \mu\text{m}$ ）の密着性について基盤目剥離試験、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 5

20 実施例 4 の XeCl のエキシマレーザーに替えて、キセノンガスを封入したフラッシュランプをパルス幅 0.5 mS で $300,000 \text{ J/m}^2$ 照射してシリコン微粒子を熔融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜（膜厚 $5.5 \mu\text{m}$ ）の密着性について基盤目剥離試験、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 6

25 シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径 $100 \mu\text{m}$ のシリコン粉を王水で洗滌後、さらに 1%濃度のフッ化水素酸で洗滌したもの 60 g と脱気したトルエン 400 g および AIBN 10 g をジルコニア製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、 75°C で 50 分間湿式粉碎し、平均

粒子径 $0.16 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液 100g に合成例 1 のシラン溶液 10g を加えシリコン微粒子とシランの混合分散液を調整した。この分散液をノルボルネン系ポリマー基板に窒素雰囲気中でバーコーターで塗布し 200°C で 30 分間乾燥し、さらに 300°C で 30 分間焼成した。
5。得られたシリコン膜の膜厚は $8.5 \mu\text{m}$ であった。このシリコン膜の密着性、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 7

シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径 $100 \mu\text{m}$ のシリコン粉を王水で洗滌後、さらに 1% 濃度のフッ化水素酸で洗
10 滌したもの 30g と脱気したキシレン 270g および CCl_4 30g を窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、 60°C で 20 分間湿式粉碎し、平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液 95g に合成例 1 で得られたシラン溶液 5g を添加し塗布液を調整した。この塗布液を窒素雰囲気中で石英基板上にバーコーターで塗布し 200°C で 30 分間焼
15 成し、さらにこのシリコン膜上に合成例 1 のシラン溶液を $2,000 \text{rpm}$ でスピコートし 300°C で 30 分間焼成した。得られたシリコン膜の膜厚は $65 \mu\text{m}$ であった。このシリコン膜の密着性、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 8

シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径
20 $100 \mu\text{m}$ のシリコン粉を王水で洗滌後、さらに 1% 濃度のフッ化水素酸で洗滌したもの 60g と超純水 400g をジルコニア製のビーズミルに仕込み、 60°C で 60 分間粉碎した。粉碎中にシリコンと水が反応して水素ガスの発生が認められた。粉碎後の平均粒子径は $0.2 \mu\text{m}$ であった。この分散液をホウ珪酸ガラス基板にディップコートし 250°C で 30 分間焼成し、膜厚 $20 \mu\text{m}$ の金属光沢を
25 有するシリコン膜が得られた。このシリコン膜について密着性、抵抗率評価を行った結果を表 1 に示す。

実施例 9

シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒

径8 mmのシリコン粉を、さらにステンレス製のボールミルに仕込み、窒素雰囲気中、室温で12時間乾式粉碎し、平均粒子径を1.5 μm のシリコン微粒子を得た。ここで得た平均粒子径1.5 μm のシリコン微粒子を1%濃度のフッ化水素酸で洗滌、さらにイオン交換水で粒子を洗滌した後30°Cで真空乾燥した。

- 5 本粒子5 gに対して合成例1で作製した塗布液5 gとトルエン20 gを混合し、本混合液をディップコーターで塗布し、400°Cで30分間焼成し膜厚7 μm のシリコン膜を形成した。このシリコン膜について密着性および抵抗率評価を行った結果を表1に示す。

10

表1

	密着性 (基盤目剥離試験 で残った基盤目数)	抵抗率 (Ωcm)
実施例2	100	1.5×10^2
実施例3	100	8.1×10^2
実施例4	100	5.1×10^4
実施例5	100	2.3×10^4
実施例6	100	7.2×10^5
実施例7	100	4.5×10^7
実施例8	100	8.5×10^{13}
実施例9	100	4.0×10^2

実施例10

- 合成例2で得たシリコン粒子60 gを脱気したキシレン340 gに分散し、この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーターを用いてガラス基板に塗布し200°Cで30分間乾燥してシリコン粒子からなる膜を形成した。

さらに、この膜状に合成例1で得られた塗布液をスピコーターで塗布し20

0℃で30分間乾燥後、400℃で30分間焼成し、シリコン粒子を連結させた。かくして得られたシリコン膜の膜厚は3.1 μmであった。シリコン膜の密着性について基盤目剥離試験を行ったところ、100個の基盤目中100個が剥離せずに残った。

- 5 また、XRD分析では28.5°に(111)、47.4°に(220)、56.3°に(311)、69.3°に(400)に帰属されるピークを示し多結晶体であることが判った。また、ESCA分析では99 eVに金属Siに帰属されるピークが観察された。このシリコン膜の抵抗率は $2.9 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ であった。

10 実施例11

実施例10と同様の方法で、平均粒子径0.1 μmのシリコン粒子のキシレン分散液より作製したシリコン膜に対して、波長308 nmのXeClのエキシマレーザー光を $3,700 \text{ J/m}^2$ 照射してシリコン粒子を熔融結着させた。

- 15 レーザー照射後のシリコン膜(膜厚3.9 μm)について、密着性試験(基盤目剥離試験)および抵抗率評価を行った結果を表2に示す。

実施例12

実施例10と同様の方法で、平均粒子径0.1 μmのシリコン粒子のキシレン分散液より作製したシリコン膜に対して、XeClのエキシマレーザーに替えて、キセノンガスを封入したフラッシュランプをパルス幅0.5 mSで $300,000 \text{ J/m}^2$ 照射してシリコン粒子を熔融結着させた。レーザー照射後のシリコン

20 膜(膜厚3.4 μm)について、密着性試験(基盤目剥離試験)および抵抗率評価を行った結果を表2に示す。

実施例13

- 25 合成例2と同様の方法で作製した平均粒子径0.1 μmのシリコン粒子5 gに、合成例1で作製したシラン溶液5 gを加え、シリコン粒子とシランの混合分散液を調整した。この分散液をノルボルネン系ポリマー基板に窒素雰囲気中、バーコーターで塗布し200℃で30分間乾燥し、さらに300℃で30分間焼成した。得られたシリコン膜の膜厚は4.1 μmであった。このシリコン膜について、密

着性試験（基盤目剥離試験）および抵抗率評価を行った結果を表2に示す。

実施例14

実施例10と同様の方法で、平均粒子径0.1 μm のシリコン粒子のキシレン分散液を窒素雰囲気中で石英基板上にバーコーターで塗布し200°Cで30分間
5 焼成し、さらにこのシリコン膜上に合成例1のシラン溶液を2,000 rpmでスピコートし300°Cで30分間焼成した。得られたシリコン膜の膜厚は60 μm であった。このシリコン膜について、密着性試験（基盤目剥離試験）および抵抗率評価を行った結果を表2に示す。

実施例15

10 合成例3で得たシリコン粒子60gを脱気したキシレン340gに分散し、この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーターを用いてガラス基板に塗布し200°Cで30分間乾燥してシリコン粒子からなる膜を形成した。

さらに、この膜状に合成例1で得られた塗布液をスピコーターで塗布し200°Cで30分間乾燥後、400°Cで30分間焼成し、シリコン粒子を連結させた。
15 かくして得られたシリコン膜の膜厚は3.7 μm であった。XRD分析では、28.5°に(111)、47.4°に(220)、56.3°に(311)、69.3°に(400)に帰属されるピークを示し多結晶体であることが判った。

このシリコン膜について、密着性試験（基盤目剥離試験）および抵抗率評価を行った結果を表2に示す。

20

表2

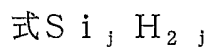
	密着性 (基盤目剥離試験)	抵抗率 (Ωcm)
実施例11	100	6.2×10^4
実施例12	100	4.7×10^4
実施例13	100	4.2×10^5
実施例14	100	5.5×10^4
実施例15	100	7.9×10^4

以上のとおり、本発明によれば、所望の膜厚を有する多結晶シリコン膜を効率的、かつ簡便に形成するための組成物および方法が提供される。

請求の範囲

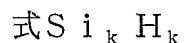
1. シリコン粒子および分散媒を含有するシリコン膜形成用組成物。
- 5 2. 上記シリコン粒子が結晶性である、請求項1に記載の組成物。
3. 上記シリコン粒子がi型、p型またはn型である、請求項1または2に記載の組成物。
- 10 4. 上記シリコン粒子が熱プラズマ処理に付された請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
5. さらに、式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$
ここで、iは2～8の整数である、
- 15 で表される水素化鎖状シラン化合物、
式 Si_jH_{2j}
ここで、jは3～10の整数である、
で表される水素化環状シラン化合物 および
式 Si_kH_k
- 20 ここで、kは6～10の偶数である、
で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の
シラン化合物を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
6. 基体上に、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物の塗膜を形成し、次
- 25 いで溶融結着することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。
7. 基体上に、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物の塗膜を形成し、次
いで式 $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$

ここで、 i は 2 ~ 8 の整数である、
で表される水素化鎖状シラン化合物、



ここで、 j は 3 ~ 10 の整数である、

5 で表される水素化環状シラン化合物 および



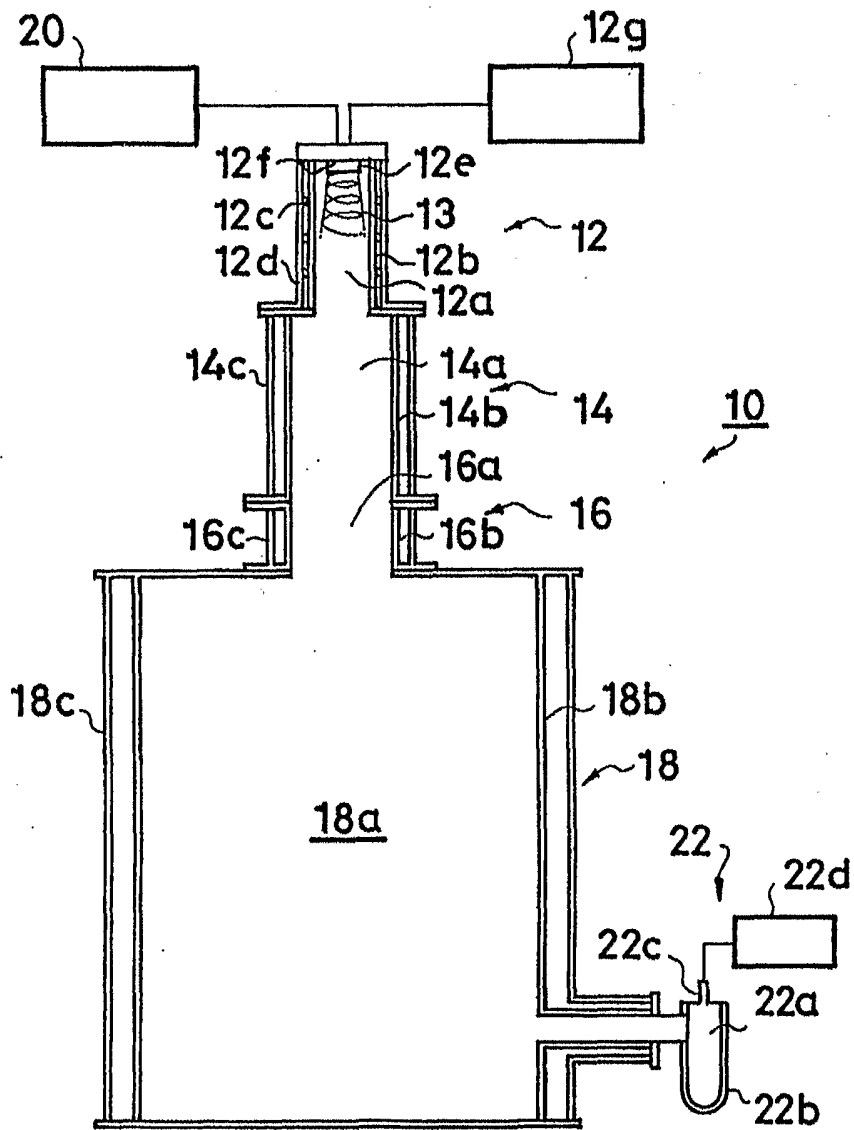
ここで、 k は 6 ~ 10 の偶数である、

で表される水素化かご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の
シラン化合物を溶媒の存在下または不存在下で塗布し、次いで熱および／または

10 光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。

8. 基体上に、請求項 5 に記載の組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または
は光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。

☒ 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/208

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/208

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6086945 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 11 July, 2000 (11.07.00), Column 11, line 41 to column 35, line 28 & JP 11-260721 A	1-8
Y	JP 2001-308020 A (JSR Corp.), 02 November, 2001 (02.11.01), Page 3, right column, line 28 to page 4, right column, line 49 (Family: none)	5,7
A	JP 1-110776 A (Mitsubishi Electric Corp.), 27 April, 1989 (27.04.89), Page 2, upper right column, lines 15 to 18 (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 31 October, 2003 (31.10.03)	Date of mailing of the international search report 18 November, 2003 (18.11.03)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4690797 A (SIEMENS AG.), 01 September, 1987 (01.09.87), Column 3, line 37 to column 4, line 10 & JP 62-89367 A	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/208

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/208

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6086945 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 2000. 07. 11, 第11欄第41行-第35欄第28行 & JP 11-260721 A	1-8
Y	JP 2001-308020 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 11. 02, 第3頁右欄第28行-第4頁右欄第49行 (ファミリーなし)	5, 7
A	JP 1-110776 A (三菱電機株式会社) 1989. 04. 27, 第2頁右上欄第15行-18行 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31. 10. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 関 和郎
 電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4690797 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 1987. 09. 01, 第3欄第37行—第4欄第10行 & JP 62-89367 A	6-8