

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648756号

(P3648756)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 L 31/02

H O 1 L 31/02

B

C O 9 D 143/04

C O 9 D 143/04

C O 9 D 183/04

C O 9 D 183/04

H O 1 L 23/29

H O 1 L 33/00

N

H O 1 L 23/31

H O 1 L 23/30

R

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-75393
 (22) 出願日 平成6年3月22日(1994.3.22)
 (65) 公開番号 特開平7-263722
 (43) 公開日 平成7年10月13日(1995.10.13)
 審査請求日 平成12年8月16日(2000.8.16)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (72) 発明者 江利山 祐一
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 山田 欣司
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内

審査官 橋本 憲一郎

(56) 参考文献 特開平03-119049 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子用コーティング材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式(1) $R_n - Si(OR^1)_{4-n}$ (式中、Rは水素原子もしくはC1~C12のアルキル基、 R^1 は水素原子もしくはC1~C6のアルキル基であり、nは0、1、2、3である)で表される少なくとも1種のアルコキシシランの加水分解物、もしくはその部分縮合物からなるポリシレン換算重量平均分子量が500~200、000であるポリシロキサンおよび/または(B) 一般式(2) $-Si(OR^1)_3-m(R^1)_m$ (式中、 R^1 は前記一般式(1)と同じで、mは0、1、2である)で表される基を分子中に含むポリシレン換算重量平均分子量が5000~100、000であるシリル化ビニル系重合体ならびに有機溶媒を含有し、

前記(A)ポリシロキサンおよび/または(B)シリル化ビニル系重合体は、固形分として10~60重量%含有されることを特徴とする半導体素子用コーティング材。

【請求項2】

前記(A)においてアルコキシシランがメチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランもしくはいずれか一方を含むことを特徴とする請求項1記載の半導体素子用コーティング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は光電変換機能を利用する半導体素子を保護するコーティング材に関し、さらに詳

しくは、太陽電池、赤外線検出器、フォトダイオード、カラセンサ、エレクトロルミネッセンス(EL)表示パネル、固体撮像素子、X線蛍光板、発光ダイオードなどの半導体素子を保護する、透明性、耐傷つき性、耐酸性、耐候性、耐汚染性、絶縁性を特徴とするコテイング材に関する。

【0002】

【従来技術】

光電変換機能、すなわち光エネルギー/電気エネルギーの相互変換素子は半導体の基本特性の一つであり、広く応用されており、例えば光起電力素子としては太陽電池、赤外線検出器、フォトダイオードが、カラセンサ、光増幅素子としてはX線用蛍光板、発光素子としてはEL表示パネル、発光ダイオード、および固体撮像素子などが知られている。10
これらの中で、例えば、光起電力素子としての太陽電池は安全性の高いクリーンなエネルギー源として期待されている。光起電力素子の素材としては、例えば、非晶質シリコン、多結晶シリコン、または化合物半導体としてカドミウムセレン/カドミウムテルル、銅インジウムセレンナイドがある。例えば、これら半導体の光照射側に透明電極、集電電極、裏面に裏面電極を形成した光起電力素子と該光起電力素子を封止、固定する材料層および透明な表面層から構成される太陽電池モジュールとして用いられている。

また、EL表示パネルは半導体に高電場を印加したときに生ずる発光現象を利用したものであり、半導体としては例えば、ZnS、ZnSe、CaS、SrS、などの主素材にCuCl、CuBr、CuAl、CuMnCl、Mn、Eu、Ce、Tb、Sm、Tm、Pr、CuMnなどを添加したものがあ。EL表示パネルにおいて半導体は発光面側に誘電体、透明電極層、裏面に誘電体、電極層を形成し、発光素子とし、該発光素子を封止、固定する材料層および透明な表面層を形成してEL素子モジュールとして用いられている。20

以上の例に示した光電変換機能を利用する半導体素子に求められている性能は初期の光電変換機能の高さもさることながら、屋外環境の中で長期的に光電変換機能を維持することが重要であり、また、普及のためには安価であること、軽いことも求められている。

また、これら半導体素子を屋外で長期使用する場合、その光電変換機能が経時的に低下することが問題とされている。光電変換機能の低下原因としては、光照射面となる表面層の硬度不足により砂塵で傷が発生すること、耐候性不足による変色、クラック、失透、大気中の汚染物質の付着、自動車排気ガスによる汚染、酸性雨による表面の劣化による透光性、絶縁性の低下が指摘されている。30

これらの問題を解決するために、従来、表面被覆材として例えば、ガラス、セラミックスなどの透明無機化合物や、ポリエステルなどの有機樹脂、透明な無機化合物を気相法で表面にコテイングしたフッ素樹脂フィルムなどを用いた光電変換素子モジュールが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、表面被覆材として、ガラスを用いた場合、耐候性、表面の耐傷つき性、絶縁性に関しては改善されるが、モジュールとしての重量が増加し、割れ易いという問題点がある。40

また、ポリエステルなどの有機樹脂を用いた場合、耐候性、耐汚染性、耐酸性、表面硬度が不足するという問題点がある。一方、透明な無機化合物を気相法で表面にコテイングしたフッ素樹脂フィルムを用いる場合、耐汚染性、表面硬度が十分ではなく、かつ高価であるという問題点があった。

本発明は前記従来技術の問題点を解決することを目的になされたもので、半導体素子表面の光劣化、砂塵、風雨、酸性雨、大気中の汚染物質の付着などによる汚染による透光性、絶縁性低下を防ぐ半導体用コテイング材を提供することを目的とする。

なお、本発明においては保護とは、特に、屋外での使用において遭遇する光電変換機能を利用する半導体素子表面の光劣化、砂塵、風雨、酸性雨、大気中の汚染物質の付着などに50

よる汚染による透光性、絶縁性低下を防ぐことを意味する。

【0005】

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明は(A)一般式(1) $R_n - Si(OR^1)_{4-n}$ (式中、Rは水素原子もしくはC1~C12のアルキル基、 R^1 は水素原子もしくはC1~C6のアルキル基であり、nは0、1、2、3である)で表される少なくとも1種のアルコキシシランの加水分解物、もしくはその部分縮合物からなるポリスチレン換算重量平均分子量が500~200、000であるポリシロキサン(以下、単に「ポリシロキサン」と記す)および/または(B)一般式(2) $-Si(OR^1)_{3-m}(R^1)_m$ (式中、 R^1 は前記一般式(1)と同じで、mは0、1、2である)で表される基を分子中に含むポリスチレン換算重量平均分子量が5000~100、000であるシリル化ビニル系重合体(以下、単に「シリル化ビニル系重合体」と記す)ならびに有機溶媒を含有し、前記(A)ポリシロキサンおよび/または(B)シリル化ビニル系重合体は、固形分として10~60重量%含有されることを特徴とする半導体素子用コーティング材を提供するものである。

10

【0006】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の半導体素子用コーティング材において、一般式(1)中のRの具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、オクチル基、ドデシル基、アセトキシ基などを挙げることができ、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、アクリル基などの官能基を含んでもよい。また、式中 R^1 の具体例として、水素原子、メチル

20

本発明のポリシロキサンの前駆体となるアルコキシシランは1種単独でも2種以上でも使用することができるが、ポリシロキサンの硬化性、硬度、耐候性、耐薬品性の観点から、一般式(1)で表されるアルコキシシランのなかで80モル%以上が $CH_3Si(OR^1)_3$ で表されるメチルアルコキシシランである場合が好ましく、中でもメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランをなどが好ましい。

ポリシロキサンのゲルパ-ミエ-シヨクロマトグラフィ-(GPC)で求めたポリスチレン換算重量平均分子量は通常500~200、000であり、好ましくは1000~100、000である。分子量が500未満の場合は成膜性が不良の場合があり、また、分子量が200、000を越える場合、保存安定性が低下する場合がある。

30

【0007】

これら、アルコキシシランの加水分解物、縮合物であるポリシロキサンの製造法はすでに公知であり、多くの方法が提案されており、例えば特公昭52-3961に開示されている方法によって実施することができる。すなわち、その方法は前記アルコキシシランに所定量の水を加え、加熱することにより加水分解、縮合を行わせる工程からなっている。アルコキシシランの加水分解に使用される水としては蒸留水、イオン交換水、もしくは後述するコロイド状金属酸化物の分散媒体の水を用いることができる。加水分解に用いる水の添加量は前記アルコキシシラン1モルに対して通常、0.8~3モルであり、好ましくは1~2モルである。加水分解に使用される水が0.8モル未満では塗膜の成膜性が悪い場合があり、3モルを越えると保存安定性が低下する場合がある。加水分解に用いられる

40

水は通常、中性、もしくはコロイド状金属酸化物を使用する場合は酸性のものが用いられ、水素イオン濃度としては2~7のものを使用する。

また、反応温度は通常20以上、溶剤の沸点以下であり、好ましくは40~150で実施される。また反応時間は、通常、30分以上12時間未満である。

【0008】

本発明においてシリル化ビニル系重合体の製造は、通常、前記一般式(2)で表されるシリル基を有するビニル系化合物とシリル基を有さない有機ビニル化合物とをラジカル発生化合物の存在下の共重合により合成できる。

一般式(2)において、 R^1 は一般式(1)と同様である。

シリル基を有するビニル系化合物としては、-トリメトキシシリルプロピルメタクリレ

50

- ト、 - メチルジメトキシシリルプロピルメタクリレ - ト、 、 トリメトキシシリルエチルスチレン、 トリメトキシシリルブタジエンなどをあげることができる。

また、これらシリル基を有するビニル系化合物と共重合する有機ビニル化合物としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、などのメタクリル酸エステル類や、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸類や、スチレン、 - メチルスチレン、アクリロニトリルなどのビニル化合物をあげることができる。これらのなかで好ましいものは、メタクリル酸エステル類である。

10

【 0 0 0 9 】

一般式 (2) で表されるシリル基はビニル系重合体分子の末端、側鎖にあってもよく、シリル化ビニル系重合体中のケイ素含有量として通常 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量 % であり、 0 . 0 1 % 未満では耐候性、密着性が不十分であり、一方、 2 0 重量 % を越えると保存安定性が低下する場合がある。シリル化ビニル系重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、 5 0 0 0 ~ 1 0 0、 0 0 0 であり、 5 0 0 0 未満では成膜性が低下し、また 2 0 0、 0 0 0 を越えると平滑な被覆膜が得られない場合がある。シリル化ビニル系重合体の示差熱分析法により求めたガラス転移温度は通常 - 6 0 ? ~ 1 5 0 ? であることが好ましい。ガラス転移温度が - 6 0 ? 未満では十分な塗膜硬度が得られず、一方、 1 5 0 ? を越えると成膜性が低下する場合がある。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の半導体用コ - ティング材には、前記ポリシロキサンおよびシリル化ビニル系重合体のいずれか一方、もしくは両者を混合または共縮合したものをを用いることができる。

ポリシロキサンとシリル化ビニル系重合体を混合して用いる場合、ポリシロキサンとシリル化ビニル系重合体の混合比は固形分比として通常任意で混合できるが好ましくは、 8 0 / 2 0 ~ 2 0 / 8 0 (重量比) の範囲で用いられる。

また、ポリシロキサンとシリル化ビニル系重合体との共縮合物は、例えば、前記シリル化ビニル系重合体に対して前記一般式 (1) で表されるアルコキシシランと水、有機溶剤を混合し加水分解、共縮合することにより製造することができる。この場合、例えば、酢酸、メタンスルホン酸、などの有機酸もしくはアンモニア水、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、尿素、などの塩基、もしくは、テトラブトキシシリコニウム、テトラブトキシチタニウム、テトライソプロポキシアルミニウムなどの金属アルコキシドの中から選ばれる一種以上の化合物など、好ましくは、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタニウム、テトライソプロポキシアルミニウムなどの半導体に対する腐食性の低い化合物を触媒として用いることができる。

30

【 0 0 1 1 】

ポリシロキサンおよび / またはシリル化ビニル系重合体は、半導体コ - ティング材に固形分として 1 0 ~ 6 0 重量 % 含まれる。本発明の半導体用コ - ティング材の固形分中のケイ素含有量は、通常、 0 . 1 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 3 0 重量 % である。ケイ素含有量が 0 . 1 未満の場合は硬化膜の耐候性が低下し、 5 0 重量 % を越えるとコ - ティング材としての保存安定性が低下する場合がある。また、本発明の半導体用コーティング材には、金属酸化物、有機溶剤、硬化剤、その他の添加物などを添加することもできる。金属酸化物は、被覆膜の補強、硬度向上のために添加され、微粒子状の酸化ケイ素を粉体もしくはコロイド状金属酸化物の状態に添加することができる。金属酸化物としては酸化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、チタン酸カリなどを挙げることができる。

40

【 0 0 1 2 】

コロイド状金属酸化物は液状の分散媒体中、球状、棒状、羽毛状、不定形状の微粒子として分散したコロイド状の金属酸化物を意味する。金属酸化物の例としてはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化アンチモンなどを挙げることができるがこれらに限定さ

50

れる物ではない。分散媒体としては水もしくはメタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ジメチルアセトアミドなどの親水性有機溶媒を用いることができる。コロイド状金属酸化物の平均粒子径は球状の場合、 $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ であり、羽毛状、棒状の場合 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲のものが使われ、固形分濃度が通常 $10 \sim 40$ 重量%程度のものである。分散媒が水の場合、pHは $2 \sim 6$ の範囲にある酸性コロイド状金属酸化物を用いることが好ましい。

コロイド状金属酸化物の平均粒子径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満においては、被覆膜の補強効果は小さく、一方、 $0.05 \mu\text{m}$ を越える場合透明性が低下する場合がある。

【0013】

コロイド状金属酸化物は前記一般式(1)のアルコキシシランの加水分解、縮合に用いる水として用いることもでき、この場合水分量がアルコキシシランの使用モル数に対して通常 $0.8 \sim 3$ 倍モル、好ましくは $1.0 \sim 2$ 倍モルである量が添加される。

これらのコロイド状金属酸化物の具体例を示すと、水を分散媒とするコロイド状シリカとしては、日産化学工業(株)製 スノテックス；触媒化成工業(株)製 カタロイドSN、をあげることができるが、一般式(1)のアルコキシシランにおいて $n = 0$ すなわちテトラアルコキシシランを加水分解することにより製造することもできる。

また、有機溶剤分散コロイド状シリカとしては例えば、日産化学工業(株)製イソプロパノールシリカゾル、およびメタノールシリカゾル、触媒化成工業(株)製 オスカルなどが市販されている。コロイド状アルミナゾルとしては、川研ファインケミカル(株)製アルミナクリアゾルなどを用いることができる。

本発明において、コロイド状金属酸化物の使用量は、半導体コーティング材の全固形分中、通常、 $0 \sim 50$ 重量%であり、 50 重量%を超えると半導体コーティング材の透明性が低下する場合がある。

有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエテル、エチレングリコールモノエチルエテル、などの1価、2価のアルコール類やベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族炭化水素、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチレングリコールモノエチルエテル、などのエテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類などの中から一つ以上組み合わせて用いることができる。

本発明において、有機溶媒の使用量は、通常、半導体コーティング材の $20 \sim 95$ 重量%である。

【0014】

硬化剤の具体例としては、例えば、ジブチルスズジラウレト、ジオクチルスズジマレエト、オクチルスズトリラウレトなどの有機スズ化合物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、などのアミの化合物、酢酸、メタンスルホン酸などの酸、アルミニウムトリスイソプロポキッド、アルミニウムトリスエチルアセトナトなどのアルミニウム化合物を挙げることができる。

硬化剤の使用量は、ポリシロキサンおよびシリル化ビニル系重合体の合計に対して、通常、 $0 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0 \sim 2$ 重量%であり、 5 重量%を超える場合には、半導体コーティング材の可使時間を短くするため好ましくない。

また、本発明において硬化剤は半導体コーティング材を使用する直前に添加することが、可使時間をより長くすることから好ましい。

本発明の半導体コーティング材の製造方法としては、例えば、ポリシロキサン、コロイド状アルミナおよびシリル化ビニル系重合体からなる組成物として特開昭63-308077号公報記載の方法、すなわち、アルコキシシランを水性アルミナゾルの存在下、加水分解、縮合して得られるアルミナ分散ポリシロキサン溶液へ、シリル基含有ビニル系樹脂を添加する方法、特開昭64-001769号公報記載の方法、すなわち、アルコキシシラ

10

20

30

40

50

ンを所定量の水で加水分解・縮合して得られる溶液へ、ジルコニウム化合物、シリコン変性アクリル樹脂を添加する方法などをあげることができる。

【0015】

本発明の半導体コーティング材は、半導体素子および半導体素子の周辺を保護するために使用されるが、好ましくは大気環境に接する表面との間に一層以上被覆されることにより保護効果を発現するものであり、さらに好ましくは、光を入射もしくは発光する側の大気と接する表面に被覆されることを特徴とする。

本発明における半導体素子としては光電変換機能を発現するかぎりにおいて、その形状、材質は限定されず、薄膜、単結晶固体、粒子、繊維状であっても良く、これらを一つ以上組み合わせたり、集合体、分散体として用いても良い。

10

また、半導体の素材としては、均質の無機化合物、有機化合物、有機金属化合物およびこれらの混合物が挙げられる。

本発明の半導体コーティング材の塗布方法は平面状素材を被覆する場合、例えば、スプレー、ロルコタ、パコタ、フロコタ、ハケ、およびデIPPINGなどの方法で実施することができる。また、非平面状素材、例えば粉体、単結晶固体表面を被覆する場合は例えば、浸漬後ろ過乾燥する方法、浸漬後スプレードライする方法などを用いることができる。

本発明の半導体コーティング材からなる被覆層は、塗布後硬化させるが、その硬化条件は、通常、大気圧下で、被加熱体の温度が20～300であり、平面状素材を被覆する場合、好ましくは50～200であり、一方、非平面状素材を被覆する場合は好ましくは80～300である。硬化温度が20未満では硬化に長時間が必要であり、一方、300を越えると半導体コーティング材の分解が起きる場合がある。

20

【0016】

硬化時間は通常、平面状素材を被覆する場合、0.5分から8時間であり、好ましくは5分から1時間である。一方、非平面状素材を被覆する場合は、2秒から2時間であり、好ましくは5秒から1時間である。

本発明において、半導体コーティング材の被覆層の厚みは通常、0.01～1000μmであり、平面状素材に対しては1～100μm、非平面状素材、例えば粉体、単結晶固体表面を被覆する場合0.01～10μmである。0.01μm未満では実質的保護効果は低く、1000μmを越えると柔軟性が低下する場合がある。

30

【0017】

本発明の半導体コーティング材を被覆する具体例としては、図1～図8の半導体素子モジュール概略断面図に示すような、半導体素子と大気環境に接する表面との間に一層以上被覆したものであり、好ましくは光を入射もしくは発光する側の大気と接する表面に被覆されるように構成される。なお、図1～図8においては、本発明の半導体コーティング材により被覆される層をシロキサン層と略記する。

図1に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からシロキサン層(1)、シロキサン層(2)、半導体素子、シロキサン層(3)および背面材からなる。ここで、異なる3つのシロキサン層は、同一のものであっても異なってもよい。

図2に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からシロキサン層、有機樹脂層(1)、半導体素子、有機樹脂層(2)および背面材からなる。

40

図3に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からシロキサン層、フッ素樹脂層、有機樹脂層(1)、半導体素子、有機樹脂層(2)および背面材からなる。

図4に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からシロキサン層(1)、シロキサン層(2)、半導体素子、有機樹脂層および背面材からなる構造からなる。

図5に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からシロキサン層(1)、フッ素樹脂層、シロキサン層(2)、半導体素子、有機樹脂層、背面材からなる。

図6に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からフッ素樹脂層、シロキサン層、半導体素子、有機樹脂層および背面材からなる。

図7に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からフッ素樹脂層、シロキサン層、有機樹

50

脂層(1)、半導体素子、有機樹脂層(2)および背面材からなる。をあげることができる。

図8に示す構造は、光照射面もしくは発光面側からフッ素樹脂層、シロキサン層(1)、有機樹脂層(1)、シロキサン層(2)および背面材からなる。

をあげることができる。

【0018】

上記図1～図8の構造のなかでは図3、図4および図5の構造が耐傷つき性などの点で好ましい。

図1～図8に示す半導体素子モジュールにおいて、背面材は半導体素子を支持、固定し、背面からの物理的衝撃による破損を防止する材料であり、例えば絶縁性樹脂、セラミック、絶縁被覆した金属基板、絶縁性無機化合物をコーティングしたフッ素樹脂フィルムを用いることができる。

10

また、有機樹脂層は半導体素子を支持、固定するとともに外部からの衝撃、水分の侵入を防ぐ役割をもち、例えば、酢酸ビニル/エチレン共重合体(EVA)、ポリビニルブチラト(PVB)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ナイロンなどの透明、耐候性の良好な樹脂を主成分とする材料を用いることができる。

これら有機樹脂層は400nm以上の波長領域で光透過率が80%以上であり、入射光の反射による損失を防ぐ為、屈折率は1.4から2.0の範囲であることが望ましい。また、上記有機樹脂には必要に応じて架橋剤、紫外線吸収材を添加してもよい。

20

【0019】

また、有機樹脂層としてフッ素樹脂被覆層を用いてもよく、さらに、その表面を無機化合物、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、酸化チタンでコーティングしたフッ素フィルムを用いることができる。

このようなフッ素フィルムとしては、例えば、4フッ化エチレン/エチレン共重合体(ETFE)、3フッ化塩化エチレン樹脂(PCTFE)、4フッ化エチレン/パーフルオロアルキルビニルエテル共重合体(PFA)、4フッ化エチレン/6フッ化プロピレン共重合体(FEP)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、フッ化ビニル樹脂(PVF)などをあげることができる。

【0020】

また、無機化合物をフッ素フィルムにコーティングする方法としては、例えば、H₂、SiH₄、O₂、N₂O、N₂、NH₃、CH₄、C₂H₂、Al(C₂H₅)₃、Al(C₂H₅)₃、AlCl₃、Ti(OC₂H₅)₄、などの中から選ばれる物質を用いたプラズマCVD(CheMical Vapor Deposition)、また、スパッタ法では、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、酸化チタンをターゲットとして実施することができる。

30

【0021】

本発明の半導体コーティング材により、保護する半導体素子の構成例を図8および図9に示すがこれらに限定されるものではない。

図8においては光起電力素子の断面概略図を示すが、その構成は裏面から順に、導電性基体(25)、裏面電極層(24)、半導体層(23)、透明電極(22)、集電電極(21)からなる。

40

ここで、導電性基体は、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、銅、などから選ばれる。

裏面電極層は、例えば、Ti、Cr、Al、Ag、Cu、Auなどの金属、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズから選ばれる金属酸化物、あるいは金属層と金属酸化物層の複合層から選ばれる。

光電変換層である半導体層は、例えば、非晶質シリコン、結晶シリコン、銅インジウムセレンナド、カドミウムセレン/カドミウムテルルなどの化合物半導体のなかから選ばれ、pin結合、pn結合、ショットキ型接合を形成している。

50

透明導電層は、例えば、酸化インジウム、アンチモンド - プの酸化スズ、フッ素ド - プの酸化スズ、酸化インジウム / 酸化スズ (ITO)、酸化亜鉛、酸化チタンなどから選ばれる。

集電電極層は、例えば、パターン化されたTi、Cr、Al、Ag、Cu、Auなどの金属から形成される。

【0022】

これらのうち裏面電極層、光電変換層、透明導電層は通常抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法により形成することができ、また、集電電極層は導電性ペストを用いた印刷法や全面に電極金属層を形成したのち、レジストを塗布、電極パターンに対応したネガマスクを用いて露光、現像後、非被覆層をエッチングしてレジストを除去するという、光リソグラフィ法により形成することができる。

10

図9においてはEL素子の概略断面図例を示すが、その構成は裏面から順に、導電性基体(31)、誘電体層(32)、半導体層(33)、誘電体層(32)、透明導電層(34)から構成される。

導電性基体は、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、銅、などから選ばれる。

【0023】

誘電体層は、例えば、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 $BaTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 ZnO などから選ばれる。

半導体層(発光層)は例えば、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 CaS 、 SrS 、などの主素材にCuCl、CuBr、CuAl、CuMnCl、Mn、Eu、Ce、Tb、Sm、Tm、Pr、CuMnなどを添加したものの中から選ばれる。

20

透明導電層は、例えば、酸化インジウム、アンチモンド - プの酸化スズ、フッ素ド - プの酸化スズ、酸化インジウム / 酸化スズ (ITO)、酸化亜鉛、酸化チタンなどから選ばれる。

これらのうち半導体層、誘電体層、透明導電層は抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法により形成することができるが、半導体粉末もしくは誘電体粉末を有機バインダ樹脂で塗布乾燥して形成することもできる。

【0024】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例において特に説明しないかぎり部とは重量部を、%とは重量%を意味する。

30

参考例1 半導体素子の作成

アモルファスシリコン(a-Si)光起電力素子を作製した。以下、図9を参照して、作製手順を説明する。

まず、0.125mm厚みのステンレス基板(25)上にスパッタ法によって、裏面電極(24)としてAl膜厚500nm、酸化亜鉛500nm、を順次形成した。つぎにプラズマCVD法により SiH_4 と PH_3 と H_2 よりn型a-Siを、 SiH_4 と H_2 からi型a-Si層を、 SiH_4 と BF_3 と H_2 からp型微結晶 μc -Si層を形成し、n型膜厚15nm、i層膜厚400nm、p層膜厚10nm、n層膜厚10nm、i層膜厚80nm、p層膜厚10nmの積層構成の半導体層(23)を形成した。次に、酸素雰囲気下Inを抵抗加熱法で蒸着することにより酸化インジウムからなる透明電極(22)を膜厚70nmで形成した。次に、銀ペスト(デユボン製#5504)をスクリーン印刷で格子蒸に印刷したのち125℃で熱処理をして集電電極を形成することにより光起電力素子を作製した。

40

【0025】

参考例2 半導体素子の作成

EL発光素子を作製した。以下、図10を参照して、作成手順を説明する。

裏面を絶縁処理した0.125mmの厚みのアルミニウム基板上にスパッタ法により Y_2O_3 膜厚500nmの誘電体層を形成し、この上にCuAlを添加した粒子径20 μm の

50

ZnSをシアノエチルセルロースをバインダとして厚み100 μ mにコートイングし、乾燥させることで半導体層（発光層）を形成した。次にスパッタ法によりY₂O₃膜厚500nmの誘電体層を形成した。次に酸素雰囲気下Inを抵抗加熱で蒸着することにより酸化インジウムからなる透明電極層を形成することでEL発光素子を作製した。

【0026】

実施例1

還流冷却器付きガラス製フラスコにメチルトリメトキシシラン310部、メタノールシリカゾル230部およびイオン交換水100部混合し、60℃で6時間加熱攪拌したのち、室温まで冷却し、次にイソプロピルアルコール400部およびジオクチルスズラウレート0.5部を添加することでコートイング材(1)を調製した。

10

このコートイング材中の固形分の分子量をGPCで求めたところ重量平均分子量として5000であった。

【0027】

実施例2

還流冷却器付きガラス製フラスコにメチルトリメトキシシラン351部、メタノールシリカゾル422部、コロイド状シリカ69部、ブチルセロソルブ158部を混合し60℃で4.5時間加熱攪拌したのち冷却することでコートイング材(2)を得た。

このコートイング材の固形分の分子量をGPCで求めたところ重量平均分子量として1500であった。

【0028】

20

実施例3

窒素雰囲気下、還流冷却器付きガラス製フラスコに、メタクリル酸メチル45部、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、キシレン50部、2',2'-アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.5部を添加し、60℃で8時間加熱攪拌後、さらにジブチルスズラウレート2部を添加することでコートイング材(3)を得た。

このコートイング材の固形分の分子量をGPCで求めたところ重量平均分子量として25000であった。

【0029】

実施例4

実施例2で得られたコートイング材67部と実施例3で得られたコートイング材33部を混合することによりコートイング材(4)を調製した。

30

実施例5

実施例1においてジオクチルスズラウレートを1部添加するかわりにアミノエチルプロピルトリメトキシシラン1部を添加した以外は、実施例1と同様にしてコートイング材(5)を得た。

【0030】

使用例1(光起電力素子モジュールの作製)

絶縁処理した亜鉛鋼板を背面材としてこの上にコートイング材(4)100部とジブチルスズラウレート1部の混合液をスプレコートで塗装後、150℃で15分加熱乾燥させることにより厚み15 μ mの膜を形成した。

40

次に参考例1で作成した光起電力素子載せ、この上に再びコートイング材(4)を塗装し、150℃で30分加熱乾燥させることによりさらに膜厚30 μ mのコートイング層とし接着層を形成した。

次に同様にコートイング材(1)と硬化剤の溶液をスプレコートで塗装し、120℃で30分加熱乾燥することにより膜厚10 μ mの表面保護層を形成し、図1の構造の光起電力素子モジュールを得た。

ここで光電変換素子の出力端子はあらかじめ背面剤の亜鉛鋼板に出力端子のような孔を開けておいて取り出して置いた。

【0031】

使用例2(光起電力素子モジュール作製)

50

絶縁処理した亜鉛鋼板を背面材としてこの上にコ-ティング材(3)をスプレ-コ-タ-で塗装後、100 で15分加熱乾燥させることにより厚み15 μ mの膜を形成した。次に参考例1で作成した光起電力素子を載せ、この上に再び同様のコ-ティング材(3)と硬化剤の溶液を塗装し、100 で30分加熱乾燥させることによりさらに膜厚30 μ mのシロキサン層を形成した。次にコ-ティング材(4)100部とジオクチルスズジラウレ-ト1部からなる溶液をスプレ-コ-タ-で塗装し、120 で30分加熱乾燥することにより表面に膜厚30 μ mのシロキサン被覆層を形成することで、図1の構造の光起電力モジュールを作製した。

【0032】

使用例3 (光起電力素子モジュール作製)

10

透明な接着剤としての架橋剤と紫外線吸収材を添加して成形したシ-ト状のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を有機樹脂被覆層として用い、有機樹脂被覆層(EVA)/参考例1で作成した光起電力素子/有機樹脂被覆層(EVA)/背面材(絶縁処理した亜鉛鋼板)の順で重ね、真空ラミネ-タにいれ、1 Torrに真空排気したのち大気圧をかけ140 で30分間加熱してこれらを接着した。

次に光照射側の面に対し、コ-ティング材(1)をスプレ-コ-タ-で塗装し、120 で30分加熱乾燥することにより表面に膜厚10 μ mのシロキサン層を形成することで、図2の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

【0033】

使用例4 (光起電力素子モジュール作製)

20

絶縁処理した亜鉛鋼板を背面材としてこの上にコ-ティング材(3)をスプレ-コ-タ-で塗装後、100 で15分加熱乾燥させることにより厚み15 μ mの膜を形成した。次に参考例1で作成した光起電力素子を載せ、この上に再びコ-ティング材(3)と硬化剤の溶液を塗装し、100 で30分加熱乾燥させることにより膜厚30 μ mのシロキサン層を形成した。次に光照射側の面に対し、コ-ティング材(5)をスプレ-コ-タ-で塗装し、120 で30分加熱乾燥することにより表面に膜厚10 μ mのシロキサン層を形成することで、図1の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

【0034】

使用例5 (光起電力素子モジュール作製)

30

13.56MHzの高周波電源を用いてSiH₄/NH₄/H₂=流量比6/172/54で200、0.2 Torrの条件でETFEのフィルム上に1 μ mの窒化ケイ素膜をプラズマCVDで形成し、これをフッ素樹脂被覆層として用いた。透明な接着剤としての架橋剤と紫外線吸収材を添加して成形したシ-ト状の有機樹脂被覆層(EVAフィルム)を作製し、フッ素樹脂被覆層/有機樹脂被覆層/参考例1で作成した光起電力素子/有機樹脂被覆層/背面材(絶縁処理した亜鉛鋼板)の順で重ね、真空ラミネ-タにいれ、1 Torrに真空排気したのち大気圧をかけ140 で30分間加熱してこれらを接着した。次に光照射側の面に対し、コ-ティング材(1)をスプレ-コ-タ-で塗装し、120 で30分加熱乾燥することにより表面に膜厚10 μ mのシロキサン層を形成することで図3の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

【0035】

40

使用例6 (光起電力素子モジュール作製)

絶縁処理した亜鉛鋼板の上に有機樹脂被覆層としてのEVAフィルムを接着しこの上に参考例1で作成した光起電力素子を接着した。

次にコ-ティング材(3)をスプレ-コ-タ-で塗装し、100、15分乾燥させることにより厚み15 μ mのシロキサン層を形成した。この上に、コ-ティング材(1)をスプレ-コ-タ-で塗装し、120、30分乾燥することにより表面に膜厚10 μ mのシロキサン層を形成することで図4の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

使用例7 (光起電力素子モジュール作製)

絶縁処理した亜鉛鋼板の上に有機樹脂被覆層としてのEVAフィルムを接着しこの上に参考例1で作成した光起電力素子を接着した。次にコ-ティング材(3)をスプレ-コ-タ-

50

- で塗装し、100、15分乾燥させることにより厚み15 μ mのシロキサン被覆層を形成した。この上に前記使用例5で使用したフッ素樹脂フィルムを接着し、さらに、コーティング材(1)をスプレ-コ-タ-で塗装し、120、30分乾燥することにより表面に膜厚10 μ mのシロキサン被覆層を形成することで図5の構造の光起電素子モジュールを作製した。

【0036】

使用例7 (EL発光素子モジュールの作製)

厚み100 μ mのPCTFEシートの上にEVAフィルム、参考例2で作成したEL発光素子、EVAフィルム、PETフィルムの順で重ね、真空ラミネ-タにいれ1 Torrで真空排気した後大気圧をかけ140で30分間加熱して接着した。この上にコーティング材(4)と硬化剤の溶液をスプレ-コ-タ-で塗装し、120で30分間乾燥することにより表面に膜厚30 μ mのシロキサン皮膜層を形成することで図2の構造のEL発光素子モジュールを作製した。

10

使用例8

絶縁処理した亜鉛鋼板の上に、有機樹脂被覆層としてEVAフィルムを接着し、その上に参考例1で作成した光起電力素子を接着した。

次にコーティング材(4)をスプレーコーターで塗装し、150、30分乾燥させることにより厚さ25 μ mのシロキサン層を形成した。この上に、EVAフィルムを接着した。

次いで、片面をコロナ放電により親水化处理したETFEフィルムの処理面に、コーティング材(2)をスプレーコーティングし、150、15分乾燥させ、2 μ mのシロキサン層を形成した。このシロキサンコートETFEフィルムをシロキサン層が裏面になる様に、前記EVAフィルム面を接着することにより図7に示す構造の光起電力モジュールを作製した。

20

【0037】

比較例1 (表面に有機樹脂被覆層を設けた構造)

絶縁処理した亜鉛鋼板を背面材として用い、透明な接着剤としての架橋剤と紫外線吸収材を添加して成形したシート状の有機樹脂被覆層(EVAフィルムとポリエステルフィルム)を作製し、有機樹脂被覆層(ポリエステル)/有機樹脂被覆層(EVA)/参考例1で作成した光起電力素子/有機樹脂被覆層(EVA)/背面材の順で重ね、真空ラミネ-タにいれ、1 Torrに真空排気したのち大気圧をかけ140で30分間加熱してこれらを接着することで図2の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

30

【0038】

比較例2 (表面のシロキサン層を設けない構造)

13.56MHzの高周波電源を用いてSiH₄/NH₄/H₂=流量比6/172/54で200、0.2 Torrの条件でETFEのフィルム上に1 μ mの窒化ケイ素膜をプラズマCVDで形成し、これをフッ素樹脂被覆層として用いた。透明な接着剤としての架橋剤と紫外線吸収材を添加して成形したシート状の有機樹脂被覆層(EVAフィルム)を作製し、フッ素樹脂被覆層/有機樹脂被覆層/参考例1で作成した光起電力素子/有機樹脂被覆層/背面材(絶縁処理した亜鉛鋼板)の順で重ね、真空ラミネ-タにいれ、1 Torrに真空排気したのち大気圧をかけ140で30分間加熱してこれらを接着することで図3の構造の光起電力素子モジュールを作製した。

40

【0039】

評価試験

使用例1~7および比較例1~2で得られた各モジュールについて以下の試験を行った。結果は表1に示す。

1) 表面の耐傷つき性

JIS K5400鉛筆硬度試験法に従い実施した、鉛筆硬度H以下を×鉛筆硬度2H以上4H以下を、5H以上をとして評価した。

2) 屋外曝露による耐候性評価

50

使用例で作製したモジュールを工場地域において北面45度に傾斜した支持体に固定し、1年間の屋外曝露評価を実施した。表面外観の変化のあるものを×、変化のないものをと判定した。

3) 耐酸性

10%硫酸水を0.5mlモジュール表面に置き24時間後の表面変化を観察した。変色などの変化があるものを×、変化なしをと評価した。

【0040】

【表1】

比較 例2	△	△	○
比較 例1	△	×	△
使用 例8	○	○	○
使用 例7	○	○	○
使用 例6	○	○	○
使用 例5	○	○	○
使用 例4	○	○	○
使用 例3	○	○	○
使用 例2	○	○	○
使用 例1	○	○	○
No	表面耐傷つき性	屋外暴露試験による 耐候性、耐汚染性	耐酸性

10

20

30

40

【0041】

【発明の効果】

本発明お半導体コーティング材は、透明性、耐傷つき性、耐酸性、耐候性、耐汚染性、絶縁性に優れ、太陽電池、赤外線検出器、フォトダイオード、カラセンサ、エレクトロルミネッセンス(EL)表示パネル、固体撮像素子、X線蛍光板、発光ダイオードなどの半導体素子を保護するコーティング材として好適である。

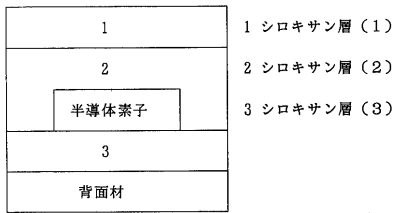
50

【 0 0 4 2 】

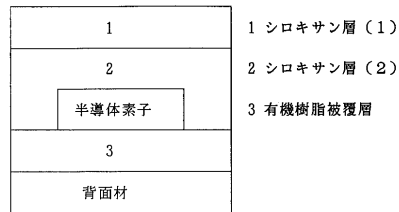
【 図面の簡単な説明 】

- 【 図 1 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 2 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 3 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 4 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 5 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 6 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 7 】 E L 発光素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 8 】 光起電力素子モジュールの構成を示す図である。
- 【 図 9 】 半導体素子の構成を示す図である。
- 【 図 1 0 】 半導体素子の構成を示す図である。

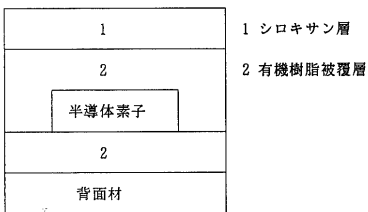
【 図 1 】



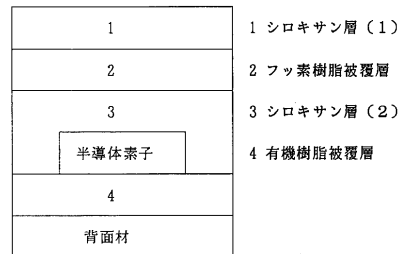
【 図 4 】



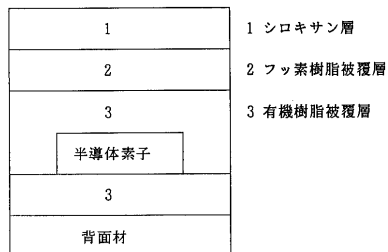
【 図 2 】



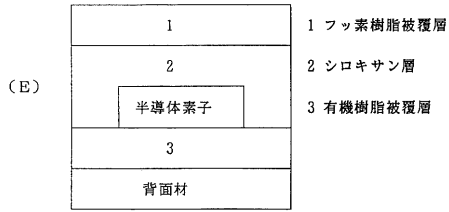
【 図 5 】



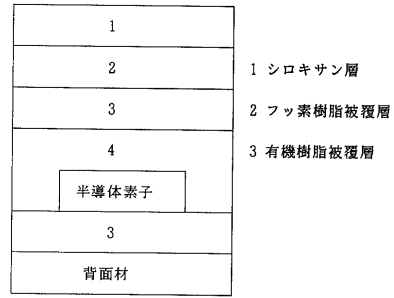
【 図 3 】



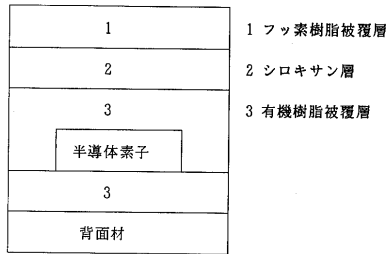
【図6】



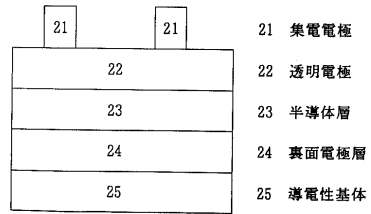
【図8】



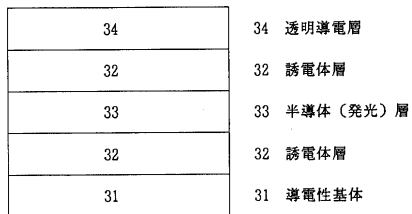
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/042

H 0 1 L 33/00

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

F

R

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H01L 31/02

C09D143/04

C09D183/04

H01L 23/29

H01L 23/31

H01L 31/04

H01L 31/042

H01L 33/00