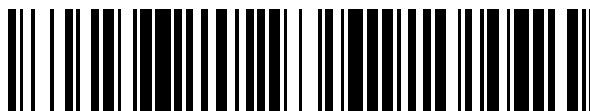


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 678**

51 Int. Cl.:

C23C 18/14 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

C08G 77/60 (2006.01)

C09D 183/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2010 PCT/EP2010/067207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2010 E 10781639 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2501841**

54 Título: **Procedimiento para la producción de capas de silicio**

30 Prioridad:

18.11.2009 DE 102009053806

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.01.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WIEBER, STEPHAN;
PATZ, MATTHIAS;
CARIUS, REINHARD;
BRONGER, TORSTEN y
CÖLLE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 651 678 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de capas de silicio

- 5 La invención se refiere a un procedimiento en fase líquida para la producción de capas de silicio a partir de silanos superiores, que pueden producirse a partir de silanos no cíclicos.

10 La síntesis de capas de silicio es de gran importancia para la industria de los semiconductores, en particular para la producción de capas de componentes electrónicos u optoelectrónicos, por ejemplo para la utilización en células solares, fotodiodos y transistores.

15 A este respecto, en principio pueden producirse capas de silicio a través de diferentes procedimientos. Sin embargo, de estos, las técnicas de bombardeo catódico tienen la desventaja de que tienen que realizarse a alto vacío. Los procesos de deposición en fase de vapor tienen además la desventaja de que requieren i) en el caso de una control de reacción térmico, la utilización de temperaturas muy altas o ii) en el caso de la introducción de la energía requerida para la descomposición del precursor en forma de radiación electromagnética, densidades de energía altas. En ambos casos, sólo es posible con un esfuerzo de equipos máximo, introducir la energía necesaria para la descomposición del precursor de manera dirigida y uniforme. Por consiguiente dado que también los otros procedimientos para la producción de capas de silicio son desventajosos, preferiblemente se forman capas de silicio a través de deposiciones a partir de la fase líquida.

25 En los procedimientos en fase líquida de este tipo para la producción de capas de silicio se aplican eductos líquidos (que actúan dado el caso como disolventes para aditivos y/o sustancias dopantes adicionales) o disoluciones líquidas que contienen los eductos (en sí mismos líquidos o sólidos) (y dado el caso aditivos y/o sustancias dopantes adicionales) sobre el sustrato que debe recubrirse y a continuación se convierten térmicamente y/o con radiación electromagnética en una capa de silicio.

30 A este respecto, los eductos que pueden utilizarse preferiblemente son hidrosilanos. Estos compuestos consisten esencialmente en átomos de silicio y de hidrógeno y tienen la ventaja de que durante la conversión reaccionan para dar silicio depositado (con dado el caso un porcentaje de hidrógeno residual necesario para las propiedades electrónicas) e hidrógeno gaseoso.

35 A este respecto, al estado de la técnica pertenecen sobre todo los procedimientos en fase líquida para la producción de capas de silicio a partir de silanos cíclicos (incluyendo espirocompuestos) o a partir de silanos superiores (oligómeros) que pueden producirse a partir de silanos cíclicos (incluyendo espirocompuestos).

40 Así, por ejemplo el documento EP 1 134 224 A2 describe un procedimiento para la producción de películas de silicio sobre la superficie de un sustrato, en el que una disolución que contiene ciclopentasilano y sililciclopentasilano o espiro[4.4]nonasilano formándose una película de recubrimiento sobre una superficie de sustrato y transformándose la película de recubrimiento a continuación mediante calentamiento en una película de silicio. A este respecto, se estableció que el sililciclopentasilano y el espiro[4.4]nonasilano tienen la propiedad de actuar como iniciadores de la polimerización por radicales para ciclopentasilano o polimerizarse ellos mismos con apertura de anillo, de modo que el sililciclopentasilano y el espiro[4.4]nonasilano o sus mezclas con ciclopentasilano, dado el caso tras una irradiación previa con luz UV, pueden utilizarse para la producción de capas de silicio a través de procesos térmicos (conversión térmica). Los tiempos de conversión térmica descritos ascienden a de 30 s a 30 minutos a temperaturas de más de 300°C, preferiblemente de 400 - 500°C.

50 Mediante la polimerización por apertura de anillo de los compuestos cíclicos utilizados se producen oligómeros esencialmente lineales. Sin embargo, estos oligómeros esencialmente lineales son desventajosos para la producción de capas de silicio, dado que sólo pueden utilizarse en un intervalo de masa molar muy estrecho: un peso molecular demasiado pequeño conduce a una peor o ninguna humectación. Un peso molecular demasiado grande conduce a composiciones inestables, a partir de las que precipitan oligómeros demasiado grandes y con las que no pueden obtenerse una buena humectación ni capas homogéneas.

55 En el estado de la técnica, además de dichos procedimientos en fase líquida para la producción de capas de silicio a partir de silanos cíclicos o silanos superiores que pueden producirse a partir de los mismos (oligómeros) también se describen procedimientos en fase líquida para la producción de capas de silicio a partir de silanos lineales (dado el caso en combinación con silanos cíclicos) o en cada caso silanos superiores que pueden producirse a partir de los mismos (oligómeros).

60 Así, en el documento US 2006/0185712 A1 se describe un procedimiento para la producción de capas de silicio sobre la superficie de sustratos, en el que una composición de silano líquida a partir de un silano de fórmula Si_nR_m siendo n mayor o igual a 3 y m = de n a $(2n+2)$ e independientemente entre sí átomo de hidrógeno o de halógeno o grupo alquilo o fenilo, con la condición de que cuando todos los R = H y m = 2n, n es un número mayor o igual a 7, y un compuesto de silano seleccionado de ciclopentasilano, ciclohexasilano y sililciclopentasilano, se aplica sobre el sustrato y se trata con calor y/o luz. En el ejemplo, el silano de fórmula Si_nR_m se genera mediante la polimerización

por apertura de anillo de ciclopentasilano. El tratamiento tuvo lugar a 200°C durante 10 minutos y a continuación a 500°C durante 15 minutos.

5 Así, el documento JP 07-267621 A describe un procedimiento para la producción térmica de una capa de silicio sobre un sustrato, en el que se utilizan silanos líquidos de fórmula $\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}$ (siendo $m \geq 5$) o Si_nH_{2n} (siendo $n \geq 4$). Las capas de silicio que pueden producirse según el procedimiento descrito en el mismo pueden ser amorfas o policristalinas. Como temperaturas de conversión se describen en el mismo temperaturas de 200 - 550°C para conseguir capas de silicio amorfas. Por encima de 550°C deben obtenerse como resultado capas policristalinas. Por debajo de 200°C la transformación a silicio no sería completa. En los ejemplos se describen tiempos de conversión
10 de 30 minutos (300°C; 350°C; 450°C) y 60 minutos (700°C).

También el documento JP 09-045922 A describe un procedimiento para la producción de capas de silicio policristalinas sobre un sustrato, en el que se utilizan silanos de fórmula $\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}$ (siendo $m \geq 5$) o Si_nH_{2n} (siendo $n \geq 4$) para procesos de irradiación. Como temperaturas de conversión se describen en el mismo temperaturas de 200 - 550°C. Por debajo de 200°C la transformación a silicio no sería completa. En los ejemplos se describen tiempos de conversión de 30 minutos en el plasma de hidrógeno (350°C; 480°C).
15

El documento US 5.866.471 A describe entre otros la utilización de hidridosilanos lineales o cíclicos e hidridosilanos lineales o cíclicos sustituidos con grupos sililo, que pueden descomponerse térmicamente para dar una película semiconductor. Dichas sustancias son sólidas a temperatura ambiente, solubles en disolventes orgánicos y presentan preferiblemente un grado de polimerización de 3 - 10.000, preferiblemente de 5 - 30. Además se descomponen térmicamente de manera preferible entre 200 y 700°C, encontrándose los tiempos de endurecimiento entre 10 minutos y 10 horas.
20

En el documento US 5.700.400 A se describen procedimientos para la producción de materiales semiconductores, en los que monómeros de hidrosilano se someten a una condensación deshidrogenante, cuyo producto intermedio se descompone a continuación térmicamente. En el caso del monómero de hidrosilano puede tratarse de un derivado de monosilano, disilano o trisilano. La descomposición térmica tiene lugar a temperaturas de 200 - 1000°C, preferiblemente de 200 - 700°C. A este respecto, los tiempos de conversión indicados en los ejemplos se encuentran entre una hora (700°C) y 24 horas (200°C).
25
30

El documento EP 1 085 560 A1 enseña la utilización de compuestos de silano cíclicos de fórmula Si_nX_m (siendo $n \geq 5$ y $m = n, 2n-2$ o $2n$) y/o silanos modificados de fórmula $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (siendo $a \geq 3$, $b =$ de a a $2a+c+2$, $c =$ de 1 a a) para la producción de películas de silicio utilizando calor y/o luz. A este respecto, pueden generarse capas tanto amorfas como policristalinas. A este respecto, pueden conseguirse capas amorfas tras un secado mediante temperaturas de conversión de hasta 550°C, capas policristalinas mediante temperaturas de conversión de más de 550°C tras un secado. En los ejemplos se describen tiempos de conversión de 30 minutos (300°C).
35

El documento EP 1 085 579 A1 describe procedimientos para la producción de células solares, en los que se utilizan composiciones líquidas, que contienen silanos, y se convierten con calor, luz y/o tratamiento por láser. Las composiciones de recubrimiento líquidas pueden contener un disolvente y un compuesto de silicio cíclico de fórmula Si_nX_m ($X = \text{H}, \text{Hal}$, $n \geq 5$, $m = n, 2n-n, 2n$) o un compuesto de silano modificado de fórmula $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ ($X = \text{H}, \text{Hal}$, $Y = \text{B}, \text{P}$, $a \geq 3$, $c =$ de 1 a a y $b =$ de a a $2a+c+2$). La transformación de las composiciones de recubrimiento a silanos puede seguir a través de una etapa de conversión que sigue a una etapa de secado. Como temperatura de secado típica se indica un intervalo de 100 - 200°C. También en este caso se expone que sólo a partir de 300°C se obtiene como resultado una conversión significativa a capas de silicio, que entre 300°C y 550°C se obtiene como resultado una capa amorfa, y que a partir de 550°C se obtienen como resultado capas policristalinas. No se indican tiempos de conversión.
40
45

El documento EP 1 087 428 A1 describe composiciones de tinta que contienen un precursor de silicio, con las que a través de procedimientos de impresión puede producirse una película de silicio. En el caso de los precursores de silicio descritos en el mismo se trata de compuestos de fórmulas (I) Si_nX_m (siendo $n \geq 3$, $m = n, 2n-2, 2n$ o $2n+2$ y $X = \text{H}$ y/o Hal) o (II) $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (siendo $X = \text{H}$ y/o Hal , $Y = \text{B}, \text{P}$, $a \geq 3$, $b =$ de a a $2a+c+2$, $c =$ de 1 a a), que pueden utilizarse individualmente o en mezcla. Se prefieren compuestos cíclicos de fórmula (I). La producción de películas de silicio puede tener lugar mediante la utilización de calor y/o luz. Si se utiliza calor, la conversión se realiza normalmente a temperaturas de 100 - 800°C. A este respecto, pueden generarse capas tanto amorfas como policristalinas. Pueden conseguirse capas amorfas mediante temperaturas de conversión de hasta 550°C, capas policristalinas mediante temperaturas de conversión de más de 550°C. Por debajo de 300°C no tiene lugar ninguna conversión. Como tiempos de conversión, en los ejemplos se describen tiempos de 30 minutos.
50
55
60

El documento EP 1 357 154 A1 describe composiciones "de silanos superiores", que contienen un polisilano, que puede producirse mediante la irradiación de un silano fotopolimerizable con radiación UV. En el caso del silano fotopolimerizable puede tratarse de un silano de fórmula general Si_nX_m (siendo $n \geq 3$, $m \geq 4$, $X = \text{H}, \text{Hal}$), a modo de ejemplo dichos compuestos son silanos cíclicos de fórmula Si_nX_{2n} , estructuras bi- o policíclicas de fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{2n-2}$ y otros silanos con una estructura cíclica en la molécula, que muestran una reactividad extremadamente alta a la luz y se fotopolimerizan de manera eficiente. Las composiciones de "silano superior" pueden convertirse sobre un sustrato
65

mediante descomposición térmica o fotodescomposición en una película de silicio. Para ello, la película húmeda se seca mediante calor (normalmente 100 - 200°C) y entonces se convierte mediante calor y/o luz. Pueden generarse películas amorfas mediante tratamiento térmico a temperaturas de menos de 550°, a temperaturas más altas se obtienen como resultado películas policristalinas. En los ejemplos se exponen tiempos de conversión de 10 minutos (350°C, 400°C, 500°).

El documento JP 2004-134440 A1 trata de la irradiación de composiciones de silano en el contexto de una producción de capas de silicio. En el caso de las composiciones de silano que deben utilizarse puede tratarse (i) de silanos de fórmula Si_nR_m siendo $n \geq 11$ y $m =$ de n a $(2n+2)$, pudiendo ser R sobre = H, o de (ii) silanos de fórmula $\text{Si}_i\text{H}_{2i+2}$ (siendo $i = 2-10$), Si_jH_{2j} (siendo $j = 3-10$) o Si_kH_k (siendo $k = 6, 8$ ó 10) en cada caso en combinación con al menos un silano seleccionado del grupo que consiste en ciclopentasilano, ciclohexasilano y sililciclopentasilano. Los silanos descritos pueden ser en cada caso en forma de cadena, de anillo o de jaula. La duración de la irradiación asciende a entre aproximadamente 0,1 y 30 minutos, pudiendo encontrarse la temperatura durante la irradiación entre temperatura ambiente y 300°C. Mediante este proceso se genera un formador de películas de silicio, que puede transformarse mediante temperaturas de 100 - 1000°C, preferiblemente de 200 - 850°C, de manera especialmente preferible de 300 - 500°C, en un película de silicio. También en este caso se obtienen como resultado capas de silicio policristalinas, cuando se seleccionan temperaturas de conversión de más de 550°C. Por debajo de 300°C no tiene lugar ninguna formación de películas completa. En los ejemplos se tiempos de conversión von 30 minutos (400°C), 60 minutos (300°C, 250°C).

Sin embargo, todos estos procedimientos descritos tienen en común que conducen a propiedades ópticas y eléctricas malas. Como medida de las propiedades ópticas y eléctricas de una capa de silicio, en particular como medida de su fotoconductividad, puede considerarse el coeficiente de absorción α , que puede determinarse a través de mediciones de PDS en el intervalo *midgap* (para aSi a 1,2 eV). A este respecto, es aplicable en general que un valor de α bajo se correlaciona con buenas propiedades eléctricas y ópticas y un valor de α alto con propiedades eléctricas y ópticas malas. Este valor de α puede considerarse como medida de la frecuencia de estados dentro del ancho de banda prohibida (estados *midgap*) dentro de la capa resultante. Los estados dentro del ancho de banda prohibido (estados *midgap*) son estados electrónicos dentro del ancho de banda prohibida, que empeoran las propiedades eléctricas de materiales semiconductores, como por ejemplo la fotoconductividad y la vida útil de los portadores de carga, dado que actúa como trampas para electrones y por consiguiente reducen por ejemplo el rendimiento de portadores de carga, que contribuyen a la corriente fotoeléctrica. En el caso de estos estados se trata a menudo de enlaces silicio insaturados ("enlaces libres").

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento en fase líquida para la producción de capas de silicio, que evite las desventajas enumeradas del estado de la técnica. En particular se pretende proporcionar un procedimiento en fase líquida para la producción de capas de silicio, en el que las formulaciones utilizadas sean estables, humecten bien el sustrato y que conduzca a capas de silicio homogéneas con mejores propiedades eléctricas y ópticas. A este respecto, además sería especialmente ventajoso poder producir capas de aSi:H con un menor coeficiente de absorción α (que puede determinarse a 1,2 eV para aSi:H a través de mediciones de PDS).

Este objetivo se alcanza en el presente documento mediante el procedimiento en fase líquida según la invención para la producción térmica de capas de silicio sobre un sustrato, en el que al menos un silano superior que puede producirse a partir de al menos un hidridosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) se aplica sobre un sustrato y a continuación se convierte térmicamente en una capa que consiste esencialmente en silicio, teniendo lugar la conversión térmica del silano superior a una temperatura de 500 - 900°C y un tiempo de conversión de ≤ 5 minutos.

A este respecto, sorprendentemente pasan a estar disponibles además capas de silicio con una pureza especialmente buena.

Por un procedimiento en fase líquida para la producción térmica de capas de silicio, en el presente documento debe entenderse un procedimiento, en el que eductos líquidos (que actúan dado el caso como disolventes para aditivos y/o sustancias dopantes adicionales) o disoluciones líquidas que contienen los eductos (en sí mismos líquidos o sólidos) (y dado el caso aditivos y/o sustancias dopantes adicionales; las últimas en particular en forma de compuestos elementales del grupo principal III y V) se aplican sobre el sustrato que debe recubrirse y a continuación se convierten térmicamente (dado el caso asistido por radiación electromagnética) en una capa que consiste esencialmente en silicio. En el caso del educto utilizado en el presente documento se trata de al menos un silano superior que puede producirse a partir de al menos un hidridosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$). Los hidridosilanos de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) son hidridosilanos no cíclicos, es decir lineales o ramificados. El experto en la técnica conoce procedimientos correspondientes para la producción de silanos superiores. A modo de ejemplo pueden mencionarse procesos de polimerización fotoquímicos, aniónicos, catiónicos o catalíticos. Con estos puede iniciarse y realizarse preferiblemente el proceso de polimerización por radicales mediante irradiación con radiación UV, correlacionándose la duración de la irradiación con el peso molecular promedio que se genera. Todos de dichos procesos de polimerización tienen en común que discurren de manera disociativa a diferencia de la polimerización por apertura de anillo descrita para silanos cíclicos, es decir debido a la

5 evolución de la reacción disociativa y a los productos o estados intermedios disociados que se generan temporalmente conducen de media a silanos superiores con un mayor porcentaje de ramificación o de entrecruzamiento. Según la experiencia, un silano superior que puede producirse a partir de al menos un hidridosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) a través de un proceso de polimerización no presenta un peso molecular uniforme. Por consiguiente, por "un" silano superior en el sentido de la presente invención debe entenderse un silano que puede producirse a partir de al menos un silano definido de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) a través de un proceso de polimerización disociativo, que presenta un peso molecular promedio aumentado en comparación con los eductos utilizados que es atribuible al proceso de polimerización seleccionado.

10 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención se utiliza un silano superior, que presenta un peso molecular promedio en peso de 330 - 10000 g/mol medido a través de GPC. Más preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del silano superior asciende a 330 - 5000 g/mol, aún más preferiblemente a 600 - 4000 g/mol medido a través de GPC.

15 El al menos un silano superior puede, cuando es en sí mismo líquido, aplicarse sin disolución adicional en un disolvente sobre el sustrato. Sin embargo, preferiblemente se aplica disuelto en un disolvente sobre el sustrato.

20 Preferiblemente pueden utilizarse disolventes del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, con de uno a 12 átomos de carbono (dado el caso parcial o completamente halogenados), alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, nitrilos, aminas, amidas, sulfóxidos y agua. Se prefieren especialmente n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, dicitlopentano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, indano, indeno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, dietil éter, dipropil éter, dimetil éter de etilenglicol, dietil éter de etilenglicol, metiletil éter de etilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metiletil éter de dietilenglicol, tetrahydrofurano, p-dioxano, acetónitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano y cloroformo. Disolventes que pueden utilizarse especialmente bien son los hidrocarburos n-pentano, n-hexano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, indano e indeno.

30 Si el al menos un silano superior se utiliza en un disolvente, su porcentaje en peso en el mismo asciende preferiblemente a al menos el 5% en peso con respecto a la masa total de esta composición. Si el al menos un silano superior se aplica sobre el sustrato sin disolución adicional en un disolvente, su porcentaje en peso asciende, según si sirve en sí mismo como disolvente para aditivos y/o sustancias dopantes adicionales, preferiblemente a entre el 70 y el 100% en peso con respecto a la masa total de la composición. Por consiguiente, el al menos un silano superior se utiliza preferiblemente en un porcentaje del 5 - 100% en peso con respecto a la masa total de la composición que lo contiene. Pueden conseguirse capas especialmente delgadas, cuando se utilizan composiciones con un porcentaje del al menos un silano superior del 10-50% en peso.

40 Para conseguir propiedades de capa positivas puede aplicarse sobre el sustrato, junto con el al menos un silano superior que puede producirse a partir de un hidridosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$, además al menos una sustancia dopante seleccionada del grupo de los compuestos de los elementos del grupo principal III o V. El experto en la técnica conoce compuestos correspondientes. Sustancias dopantes que pueden utilizarse preferiblemente son compuestos de boro del tipo $\text{BH}_x\text{R}_{3-x}$ siendo $x = 1 - 3$ y R = resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ cíclico insaturado, dado el caso complejo con éter o amino, compuestos de fórmulas $\text{Si}_5\text{H}_9\text{BR}_2$ (R = H, Ph, resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$) y $\text{Si}_4\text{H}_9\text{BR}_2$ (R = H, Ph, resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$), fósforo rojo, fósforo blanco (P_4), compuestos de fórmula $\text{PH}_x\text{R}_{3-x}$ siendo $x = 0 - 3$ y R = Ph, SiMe_3 , resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y compuestos de fórmulas $\text{P}_7(\text{SiR}_3)_3$ (R = H, Ph, resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$), $\text{Si}_5\text{H}_9\text{PR}_2$ (R = H, Ph, resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$) y $\text{Si}_4\text{H}_9\text{PR}_2$ (R = H, Ph, resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$).

50 Para el procedimiento según la invención pueden utilizarse un gran número de sustratos. Se prefieren sustratos que consisten en vidrio, vidrio de cuarzo, grafito o metal. Metales preferidos adicionalmente son aluminio, acero inoxidable, acero al Cr, titanio, cromo o molibdeno. Además pueden utilizarse láminas de plástico, por ejemplo de PEN, PET o poliimidas. Igualmente, se prefieren adicionalmente láminas de metales resistentes al calor, dado el caso con un capa, que sirve como barrera de difusión para el metal (por ejemplo carbono, Si_3N_4) y una capa conductora (por ejemplo TCO, ZnO, SnO_2 , ITO - o metales) sobre la capa de barrera de difusión. Como barrera de difusión pueden usarse Al, SiO_x , Al_xO_y así como Pt, Pd, Rh y Ni. Son especialmente adecuados los óxidos de Ti, Al y Zr y los nitruros de Ti y Si.

De manera igualmente preferible, como sustrato puede servir un sustrato de silicio o una capa de silicio, óxido de indio y estaño (ITO), ZnO:F o $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) que se encuentra sobre un portador resistente al calor.

60 La aplicación del silano superior tiene lugar preferiblemente a través de un procedimiento seleccionado de procedimientos de impresión (en particular flexografía/grabado, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión offset digital y serigrafía), procedimientos de pulverización, procedimientos de recubrimiento por rotación ("*spin coating*"), procedimientos de inmersión ("*dip coating*") y procedimientos seleccionados de recubrimiento por menisco, recubrimiento por hendidura, recubrimiento por boquilla de ranura ancha y recubrimiento por cortina.

65

Tras el recubrimiento y antes de la conversión puede secarse además el sustrato recubierto, para eliminar disolvente dado el caso presente. El experto en la técnica conoce medidas y condiciones correspondientes para ello. Para eliminar exclusivamente disolventes, en el caso de un secado térmico la temperatura de calentamiento no debe ascender a más de 250°C.

5 La conversión del procedimiento según la invención tiene lugar a temperaturas de 500 - 900°C y tiempos de conversión de ≤ 5 minutos. Este control de proceso térmico comparativamente rápido puede tener lugar por ejemplo mediante la utilización de una lámpara IR, una placa calefactora, un horno, una lámpara de destello, una instalación de RTP o una instalación de microondas (cuando sea necesario, en el estado en cada caso precalentado o caldeado). Pueden conseguirse propiedades de capa ópticas y eléctricas especialmente buenas, cuando la temperatura de conversión asciende a 500 - 650°C.

10 El tiempo de conversión asciende preferiblemente a de 0,1 ms a 120 s. Para conseguir propiedades de capa ópticas y eléctricas especialmente buenas debe seleccionarse un tiempo de conversión de 0,1 - 60 s.

15 Puede influirse adicionalmente de manera positiva en la calidad de la capa resultante, cuando la conversión térmica tiene lugar en una única etapa de proceso térmica, es decir el sustrato no se retira preferiblemente de la fuente de calor tras la conversión inicial y a continuación se calienta de nuevo.

20 Puede influirse además de manera positiva en la calidad de la capa resultante, cuando antes, durante o después del tratamiento térmico se irradia radiación UV. A este respecto, los efectos positivos son máximos cuando tras la aplicación del silano superior y antes de su conversión se irradia radiación UV. A este respecto, los tiempos de irradiación típicos se encuentran entre 1 y 20 minutos.

25 También pueden conseguirse capas mejores cuando tras la aplicación del silano superior y antes de su conversión se aplica una presión reducida (hasta de vacío). A este respecto, subpresiones preferidas ascienden a de $1 \cdot 10^{-3}$ mbar a 0,5 bar. A este respecto, de manera especialmente preferible el sustrato recubierto se trata durante una duración de desde 1 hasta 20 minutos a la presión reducida.

30 Durante la producción de múltiples capas, tal como por ejemplo en células solares en tándem, debe mantenerse en suma el mismo límite de tiempo/temperatura (presupuesto térmico). Es decir, la suma de todas las etapas de temperatura $> 500^\circ\text{C}$ debe mantenerse preferiblemente < 5 min."

35 El procedimiento según la invención es especialmente muy adecuado para la producción de capas de silicio amorfas. El experto en la técnica conoce medios y maneras para generarlas de manera correspondiente. A este respecto, por una capa de silicio amorfa debe entenderse una capa, cuyo espectro de Raman presenta sólo un pico con máximo de pico en el intervalo de 450 cm^{-1} - 500 cm^{-1} y una FWHM (*full width half maximum*, anchura a mitad de altura) de $50 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Por consiguiente, también es objeto de la invención un procedimiento en fase líquida para la producción térmica de capas de silicio amorfas sobre un sustrato, en el que al menos un silano superior que puede producirse a partir de al menos un hidrosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) se aplica sobre un sustrato y a continuación se convierte térmicamente en una capa que contiene silicio, teniendo lugar la conversión térmica del silano superior a una temperatura de 500 - 900°C y un tiempo de conversión de ≤ 5 min.

45 Además se da a conocer la capa de silicio que puede producirse según el procedimiento según la invención.

Igualmente se da a conocer el uso de las capas de silicio que pueden producirse según el procedimiento según la invención para la producción de capas de componentes electrónicos u optoelectrónicos, en particular para aplicaciones fotovoltaicas o en transistores.

50 Los siguientes ejemplos pretenden explicar todavía adicionalmente el objeto de la invención.

Ejemplos:

55 Todos los trabajos se realizan con eliminación de O_2 en una caja de guantes de N_2 .

A. Síntesis de los silanos superiores

Ejemplo 1 - Material para la utilización según la invención:

60 Se irradian 3 ml de neopentasilano en un frasco de pesaje con una lámpara UV hasta alcanzar un peso molecular promedio en peso de aproximadamente $M_w = 900 \text{ g/mol}$.

Ejemplo 2 - Material para el ejemplo comparativo:

65 Se irradian 3 ml de ciclopentasilano en un frasco de pesaje con una lámpara UV hasta alcanzar un peso molecular promedio en peso de aproximadamente $M_w = 2200 \text{ g/mol}$.

B. Producción de capas

Ejemplo 1:

5 Se añaden gota a gota 50 μl de una formulación al 37,5% en peso del silano oligomerizado obtenido en el ejemplo experimental 1 anterior en ciclooctano sobre un sustrato de vidrio con un tamaño de 2,5x2,5 cm^2 y se hace girar con 2000 rpm por medio de un aparato de recubrimiento por rotación. La película obtenida se endurece a 600°C durante 20 s sobre una placa calefactora. Se obtiene una capa de Si marrón de aproximadamente 130 nm de grosor (véase la Figura 1). Los datos de PDS dan como resultado un valor de alfa a 1,2 eV de 103 cm^{-1} , los datos de Raman muestran aSi:H amorfo al 100%.

Ejemplo comparativo 1:

15 Se añaden gota a gota 50 μl de una formulación al 37% en peso del silano oligomerizado obtenido en el ejemplo experimental 1 anterior en ciclooctano sobre un sustrato de vidrio con un tamaño de 2,5x2,5 cm^2 y se hace girar con 2000 rpm por medio de un aparato de recubrimiento por rotación. La película obtenida se endurece a 400°C durante 10 min sobre una placa calefactora. Se obtiene una capa de Si marrón de aproximadamente 140 nm de grosor. Los datos de PDS dan como resultado un valor de alfa a 1,2 eV de 120 cm^{-1} , los datos de Raman muestran aSi:H amorfo al 100%.

Ejemplo comparativo 2:

25 Se añaden gota a gota 50 μl de una formulación al 28,5% en peso del silano oligomerizado obtenido en el ejemplo experimental 2 anterior en ciclooctano sobre un sustrato de vidrio con un tamaño de 2,5x2,5 cm^2 y se hace girar con 6000 rpm por medio de un aparato de recubrimiento por rotación. La película obtenida se endurece a 400°C durante 10 min sobre una placa calefactora. Se obtiene una capa de Si marrón de aproximadamente 142 nm de grosor. Los datos de PDS dan como resultado un valor de alfa a 1,2 eV de 172 cm^{-1} , los datos de Raman muestran aSi:H amorfo al 100%.

Ejemplo comparativo 3:

35 Se irradian 3 ml de ciclopentasilano en un frasco de pesaje con una lámpara UV hasta alcanzar un peso molecular promedio en peso de aproximadamente $M_w = 3100$ g/mol. Se añaden gota a gota 50 μl de una formulación al 37,5% en peso del silano oligomerizado obtenido en ciclooctano sobre un sustrato de vidrio con un tamaño de 2,5x2,5 cm^2 y se hace girar con 2500 rpm por medio de un aparato de recubrimiento por rotación. La película obtenida se endurece a 500°C durante 60 s sobre una placa calefactora (véase la Figura 2).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento en fase líquida para la producción térmica de capas de silicio sobre un sustrato, en el que al menos un silano superior que puede producirse a partir de al menos un hidridosilano de fórmula genérica $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (siendo $a = 3 - 10$) se aplica sobre un sustrato y a continuación se convierte térmicamente en una capa que consiste esencialmente en silicio, caracterizado porque la conversión térmica del silano superior tiene lugar
- a una temperatura de 500 - 900°C
- 10 - y un tiempo de conversión de ≤ 5 minutos.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un silano superior presenta un peso molecular promedio en peso de 330 - 10.000 g/mol.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el al menos un silano superior se aplica sobre el sustrato disuelto en un disolvente.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un silano superior se utiliza en un porcentaje del 5 - 100% en peso con respecto a la masa total de la composición que lo contiene.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un silano superior se aplica sobre el sustrato junto con al menos una sustancia dopante seleccionada del grupo de compuestos de los elementos del grupo principal III o V.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato consiste en vidrio, vidrio de cuarzo, grafito, metal, plástico o silicio o en una capa de silicio, óxido de indio y estaño, ZnO:F o SnO₂:F que se encuentra sobre un portador resistente al calor.
- 30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aplicación del al menos un silano superior tiene lugar a través de un procedimiento seleccionado de procedimiento de impresión, procedimiento de pulverización, procedimiento de recubrimiento por rotación, procedimiento de inmersión, recubrimiento por menisco, recubrimiento por hendidura, recubrimiento por boquilla de ranura ancha y recubrimiento por cortina.
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión térmica tiene lugar a temperaturas de 500 - 650°C..
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de conversión asciende a de 0,1 ms a 120 s, de manera especialmente preferible a 0,1 - 60 s.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión térmica tiene lugar en una única etapa de proceso térmica.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes, durante o después del tratamiento térmico se irradia radiación UV.
- 45 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tras la aplicación del silano superior y antes de su conversión se aplica una presión reducida.

Figura 1: Capa de un silano superior, que se produjo a partir de neopentasilano



Figura 2: Capa de un silano superior, que se produjo a partir de ciclopentasilano

