

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03110610.2

[51] Int. Cl.

H01L 21/208 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

C23C 18/00 (2006.01)

C01B 33/00 (2006.01)

C01B 33/107 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100353496C

[22] 申请日 2003.4.21 [21] 申请号 03110610.2

[30] 优先权

[32] 2002.4.22 [33] JP [31] 2002-119961

[73] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 日商捷时雅股份有限公司

[72] 发明人 青木敬 古沢昌宏 松木安生

岩沢晴生 竹内安正

[56] 参考文献

GB2077710A 1981.12.23

JP2000-31066A 2000.1.28

CN1407018A 2003.4.2

JP5-144741A 1993.6.11

JP7-267621A 1995.10.17

CN1297577A 2001.5.30

CN1297581A 2001.5.30

US4537942A 1985.8.27

审查员 王莹

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

高级硅烷组合物及使用该组合物的硅膜形成方法

[57] 摘要

本发明提供一种高级硅烷组合物，其特征在于其中含有经对具有光聚合性的硅烷化合物的溶液或具有光聚合性的液体硅烷化合物照射紫外线光聚合而成的高级硅烷化合物。而且本发明还提供一种硅膜的形成方法，其特征在于将上述高级硅烷组合物涂布在基板上。上述高级硅烷组合物由于含有分子量更大的高级硅烷化合物，所以从在基板上涂布时的湿润性、沸点和安全性的观点来看，能够特别容易形成优质硅膜。

1. 一种掺杂硅烷组合物，含有通过用紫外线光照射液体材料聚合而成的高级硅烷化合物，所述液体材料含有具有光聚合性的硅烷化合物；和周期表第3A族元素或者周期表第5A族元素，

在用光照射所述液体材料之前将包括3A元素和5A元素中至少一种的物质加入所述液体材料，

其中所述高级硅烷化合物的分子量为200~1800。

2. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中高级硅烷化合物在常压下的沸点比其分解点高。

3. 根据权利要求2所述的掺杂硅烷组合物，其中所述的液体材料含有溶剂，该溶剂的沸点比高级硅烷化合物的分解点低。

4. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中光不会使液体材料中所用的溶剂分解。

5. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中光的波长为250nm以上。

6. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中用光照射液体材料的照射时间为0.1秒~120分钟。

7. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中硅烷化合物的分子结构具有至少有一个环状部分。

8. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，其中所述的硅烷化合物是由通式 Si_nX_m 表示， n 是大于或等于3的整数，硅烷化合物包括氢原子和卤原子中的至少一个。

9. 根据权利要求1所述的掺杂硅烷组合物，该掺杂硅烷组合物用于形成硅膜。

10. 一种形成掺杂硅膜的方法，包含：

形成掺杂硅烷组合物，该硅烷组合物是通过将紫外线光照射液体材料聚合而成的，所述液体材料包括具有光聚合性的硅烷化合物和一种物质，

这种物质包括周期表第3A族元素和周期表第5A族元素中至少一种；和
将该掺杂硅烷组合物涂布在基板上。

11. 根据权利要求10所述的掺杂硅膜的形成方法，其另外包含：

在涂布所述掺杂硅烷组合物之后，通过对掺杂硅烷组合物的热处理和光处理中的至少一种形成掺杂硅膜。

12. 根据权利要求11所述的掺杂硅膜的形成方法，其另外包含：

在掺杂硅膜形成之前，通过热处理和光处理中的至少一种去除溶剂，
该溶剂包括在液体材料中。

高级硅烷组合物及使用该组合物的硅膜形成方法

技术领域

本发明涉及特别用于集成电路、薄膜晶体管、光电转换装置和感光体等用途的高级硅烷组合物及使用该组合物的硅膜形成方法。更详细地讲，本发明涉及能特别容易地形成优良硅膜的高级硅烷组合物及使用该组合物形成优良硅膜的方法。

背景技术

用于集成电路或薄膜晶体管等中的硅膜（无定形硅膜或聚硅膜）的图案的形成，一般采用CVD（化学汽相淀积）法等真空过程，在整个表面上形成硅膜后，再用光刻法（photolithography）除去不需要部分这一方法进行。但是这种方法存在必须使用大型装置，而且原料使用效率差，原料气体处理困难，产生大量废物等问题。

在特开平1-29661号公报中，公开了一种使气态原料在冷却的基板上液化吸附后，通过使之与化学活性的原子态的氢反应而形成硅膜的方法，但是却有以下问题。即为使原料氢化硅继续进行气化和冷却，不仅需要复杂装置，而且膜厚的控制也困难。

而且在特开平5-144741号公报和特开平7-267621号公报中，公开了一种在基板上涂布液态氢化硅，经过加热或UV照射制成硅膜的方法。但是这些方法中，由于使用低分子量材料而存在体系不稳定，处理困难等问题。此外由于这些方法中使用的溶液在基板上的湿润性差，除本来就难于在基板涂布之外，因分子量低而沸点低，在加热形成硅膜之前很快挥发，所以很难得到目的硅膜。也就是说，使用分子量多大的（湿润性好、沸点高、安全的）高级硅烷作为原料，就成为成膜上的关键问题。

作为其解决方法，有人尝试在特开平10-321536号公报中提出了一种方法，即作为涂布前的处理使高级硅烷溶液与催化剂的混合物热分解或光分解，以提高溶液湿润性的方法。但是此方法中的缺点是，必须在溶液中混合镍等催化剂，从而使硅膜的性质显著恶化。

直接合成分子量大的硅烷化合物的方法，其合成操作和精制方法一般都非常困难，按照特开平11-260729号公报的记载，虽然试验了一种通过热聚合直接合成高级硅烷的方法，但是充其量能以低收率得到 Si_9H_{20} ，对于这种程度的分子量大小来说，发现润湿性等上述性能依然不充分。

然而，作为含有n型、p型掺杂物硅膜的形成方法，一般在形成硅膜后，利用离子注入法导入掺杂物。与此相比，在特开平2000-31066号公报中记载了一种在由上述高级硅烷溶液形成硅膜的过程中，通过在材料液体中混合掺杂物源而形成掺杂硅膜的方法。但是即使在这种方法中，高级硅烷溶液在加热过程中也因蒸发而减少，掺杂物源也随之蒸发，这种使用低分子量材料场合下的根本问题依然存在，所以很难有效地添加掺杂物。

发明内容

鉴于此，本发明课题在于提供一种从在基板上涂布场合下的湿润性、沸点和安全性观点出发，含有分子量更大的高级硅烷，特别是能够容易形成优质硅膜的高级硅烷组合物，以及使用该组合物形成优良硅膜的方法。

本发明人等经过深入研究的结果发现，其中含有作为具有特定性质的硅烷化合物，使用以环戊硅烷(Si_5H_{10})为代表的具有环状硅链的硅烷化合物溶液，通过特定聚合方法形成的高级硅烷的组合物，能够解决上述课题。

本发明是基于上述发现而完成的，通过提供一种高级硅烷组合物，其特征在于其中含有经对具有光聚合性的硅烷化合物溶液照射紫外线进行光聚合而成的高级硅烷化合物，因而解决了上述课题。

而且本发明还在于提供一种高级硅烷组合物，其特征在于其中含有

经对具有光聚合性的液体硅烷化合物照射紫外线进行光聚合而成的高级硅烷化合物。

此外，本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，作为上述高级硅烷化合物，其中含有其常压下沸点比其分解点高的化合物。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中上述高级硅烷组合物含有溶剂，该溶剂的沸点比上述高级硅烷化合物的分解点低。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中上述紫外线具有不使上述硅烷化合物溶液中使用的溶剂分解的波长。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中上述紫外线的波长处于250nm以上。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中上述紫外线的照射时间为0.1秒~120分钟。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中使用其分子内至少有一个环状结构的化合物作为上述硅烷化合物。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，其中使用由通式 Si_nX_m （式中X表示氢原子和/或卤原子，n表示3以上整数）表示的化合物作为上述硅烷化合物。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，是照射上述的紫外线后，再添加含有周期表第3A族元素的物质或者含有周期表第5A族元素的物质而构成的。

本发明优选提供一种上述的高级硅烷组合物，是在照射上述的紫外线之前，向上述硅烷化合物溶液中添加含有周期表第3A族元素的物质或者含有周期表第5A族元素的物质而构成的。

而且本发明优选提供一种上述高级硅烷组合物，用于形成硅膜。

此外，本发明还提供一种硅膜的形成方法，其特征在于在基板上涂布上述高级硅烷组合物。

而且本发明优选提供一种上述硅膜的形成方法，其中在基板上涂布上述高级硅烷组合物后，进行热处理和/或光处理。

最后，本发明优选提供一种上述硅膜的形成方法，其中用含有溶剂

的组合物作为上述高级硅烷组合物，在基板上涂布该组合物后，仅将该溶剂选择性除去，然后进行热处理和/或光处理。

附图说明

图 1 为对环戊硅烷 (Si_5H_{10}) 的二甲苯溶液照射紫外线而光聚合得到的高级硅烷化合物的 MALDI-TOFMS 光谱图。

具体实施方式

(高级硅烷组合物)

以下基于其优选的实施方式详细说明本发明的高级硅烷组合物。

本发明的高级硅烷组合物，是含有对具有光聚合性的硅烷化合物溶液照射紫外线（以下称为“UV”）进行光聚合而成的、作为光聚合物的高级硅烷化合物的组合物。本发明涉及的高级硅烷化合物，由于是这样通过对具有光聚合性的特定硅烷化合物溶液照射UV，使该硅烷化合物光聚合形成的，所以其分子量与在过去硅膜形成法中使用的高级硅烷化合物（例如若是 Si_6X_{14} ，则分子量为182）相比，大得不能比拟。本发明的高级硅烷组合物中所含的高级硅烷化合物，经确认分子量达到1800左右（参照图1的MALDI-TOFMS）。

此外，本发明的高级硅烷组合物，也可以是有用具有光聚合性的液体硅烷化合物代替上述具有光聚合性硅烷化合物的溶液，经对其照射紫外线进行光聚合而成的高级硅烷化合物。

本发明的高级硅烷组合物由于是由分子量如此大的高级硅烷化合物溶液组成的，所以特别是在形成硅膜的场合下，显示出对基板的非常优良的湿润性，与过去的方法相比，能够非常漂亮地进行涂布。而且本发明的高级硅烷组合物中含有分子量非常大的高级硅烷化合物。由于高级硅烷化合物的分子量越大反应活性越低，所以能够比过去更安全地进行处理。

此外本发明的高级硅烷组合物含有的高级硅烷化合物，因其巨大的分子量而使其常压下的沸点高于分解点，所以即使在形成硅膜场合下加

热烧成时，在形成硅膜之前也没有高级硅烷化合物蒸发这样的问题。

其中一旦实际上加热这种高级硅烷化合物，由于到达沸点之前就会分解，所以不能实验确定比分解点高的沸点。但是，这里是指根据蒸气压与温度之间的关系或以理论计算求出的理论值作为常压下的沸点。

而且若使用本发明的高级硅烷组合物，则由于这种高级硅烷化合物的沸点比分解点高的性质，所以不必像过去那样蒸发前迅速在高温下加热。也就是说，能够使升温速度减缓，或者实施一边减压一边在较低温度下加热的过程。这意味着不仅能够控制形成硅膜场合下硅之间的结合速度，而且还可以通过将温度维持在比硅膜形成所需的温度低但比溶剂沸点高的高温下的方法，以比已有方法更高效地减少硅膜中作为硅特性劣化原因的溶剂。

本发明的高级硅烷组合物中含有的高级硅烷化合物，从以上观点来看，优选其沸点比其分解点高的。这种沸点比分解点高的高级硅烷化合物，可以通过适当选择后述的优选的硅烷化合物作为原料硅烷化合物或者适当选择后述的优选波长的UV作为照射UV、以及照射时间、照射方法、照射能量和使用溶剂及UV照射后的精制方法等而容易得到。

若使用本发明的高级硅烷组合物，由于有以上效果，所以能够比已有方法更容易形成优质的硅膜。当然，这样形成的无定形硅膜经进一步热处理或激光退火等方法结晶，还能进一步提高性能。

本发明中，高级硅烷化合物的分子量分布，可以用UV照射时间或照射量以及照射方法进行控制。而且高级硅烷化合物在经过对硅烷化合物UV照射后，经作为聚合物一般精制方法的GPC等分离精制，也能够分离出任意分子量的高级硅烷化合物。此外，还可以利用分子量不同的高级硅烷化合物之间的溶解度差异来进行精制。此外，还可以利用分子量不同的高级硅烷化合物间在常压或减压下沸点的差异进行分馏精制。这样，在对高级硅烷组合物内高级硅烷化合物的分子量进行控制的条件下，能够得到特性波动得到抑制的质量更加优良的硅膜。

高级硅烷化合物，其分子量越大则沸点越高，而且对溶剂的溶解度也越小。因此，在UV的照射条件下光聚合后形成的高级硅烷化合物有时

不溶于溶剂中而析出，所以在这种场合下可以采用微孔过滤器等过滤的方法除去不溶成分，精制高级硅烷组合物。

对硅烷化合物溶液照射的紫外线（UV），优选具有不使该溶液用溶剂分解的波长的紫外线，具体讲其波长优选处于250nm以上，特别优选300nm以上。本发明中所说的“不使溶剂分解的波长”是指，经紫外线照射溶剂分子中的化学键不产生断裂的波长。通过采用上述波长范围内的UV，能够防止热处理和/或光处理后来源于溶剂的碳原子等杂质原子混入硅膜中，因而能得到特性更优良的硅膜。

UV的照射时间，从可以得到具有所需分子量分布的高级硅烷化合物来看，优选0.1秒钟~120分钟，特别优选1~30分钟。而且UV的照射方法，从可以得到具有所需分子量分布的高级硅烷化合物来看，优选用溶剂稀释硅烷化合物后进行照射，或者一边搅拌硅烷化合物溶液一边对全部溶液进行均一的UV照射。

本发明的高级硅烷组合物，通过采用有关高级硅烷化合物分子量分布的上述调整方法的同时调整溶剂，能够容易地控制其粘度和表面张力。在用液体形成硅膜场合下，作为最大优点的利用喷出液体进行图案化的过程中，这是非常有利的。

作为制备本发明的高级硅烷组合物用的硅烷化合物，并不限于能由UV照射聚合的具有光聚合性的化合物，例如可以举出由通式 Si_nX_m （式中n、m分别独立表示3以上整数和4以上整数、X表示氢原子和/或卤原子等的取代基）表示的硅烷化合物等。

作为这种硅烷化合物，除由 Si_nX_{2n} （式中X表示氢原子和/或卤原子，n表示3以上整数）表示的环状硅烷化合物，以及由 $\text{Si}_n\text{X}_{2n-2}$ （式中X表示氢原子和/或卤原子，n表示4以上整数）表示的具有两个以上环状结构的硅烷化合物之外，还可以举出分子内至少有一个环状结构的氢化硅及其卤代取代物等、能采用本发明的经紫外线照射的光聚合方法的、具有光聚合性的硅烷化合物全体。

作为这样的硅烷化合物，可以具体举出环丙硅烷、环丁硅烷、环戊硅烷、环己硅烷、环庚硅烷等具有一个环状结构的硅烷化合物；1,1'—

二环丁硅烷、1,1'-二环戊硅烷、1,1'-二环己硅烷、1,1'-二环庚硅烷、1,1'-环丁硅烷基环戊硅烷、1,1'-环丁硅烷基环己硅烷、1,1'-环丁硅烷基环庚硅烷、1,1'-环戊硅烷基环己硅烷、1,1'-环戊硅烷基环庚硅烷、1,1'-环己硅烷基环庚硅烷、螺[2、2]戊硅烷、螺[3、3]庚硅烷、螺[4、4]壬硅烷、螺[4、5]癸硅烷、螺[4、6]十一硅烷、螺[5、5]十一硅烷、螺[5、6]十一硅烷、螺[6、6]十三硅烷等具有两个环状结构的硅烷化合物；以及其它的将这些骨架的氢原子部分取代成 SiH_3 基或卤原子的硅烷化合物。这些化合物也可以两种以上混合使用。

这些化合物内，分子内的最低一处有环状结构的硅烷化合物对光线的反应性极高，从而能有效进行光聚合的观点来看，优选将其作为原料使用。其中环丁硅烷、环戊硅烷、环己硅烷、环庚硅烷等由 Si_nX_{2n} （式中 n 表示3以上整数， X 表示氢原子和/或氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤原子）表示的硅烷化合物，除以上理由之外，从容易合成和精制的观点来看特别优选。

此外，作为硅烷化合物虽然优选具有上述环状结构的硅烷化合物，但是只要不妨碍本发明涉及的通过紫外线照射进行的光聚合过程，必要时也可以并用正戊硅烷、正己硅烷、正庚硅烷等硅烷化合物，或经硼原子和/或磷原子改性的硅烷化合物等。

而且作为形成硅烷化合物溶液用的溶剂，只要是能溶解硅烷化合物且与该化合物不反应的就没有特别限制，通常采用室温下的蒸气压为 $0.001\sim 200\text{mmHg}$ 的溶剂。当蒸气压高于 200mmHg 时，涂布形成涂膜的情况下溶剂首先挥发，很难形成良好的涂膜。另一方面，当蒸气压低于 0.001mmHg 时，涂布形成涂膜的情况下溶剂干燥变慢，溶剂容易残留在硅化合物的涂膜中，在后续工序的热处理和/或光处理后同样也很难得到优良的硅膜。

而且作为上述溶剂优选常温下的沸点处于室温以上，并比是高级硅烷化合物分解点的 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 低的溶剂。通过使用比高级硅烷化合物分解点低的溶剂，由于涂布后在高级硅烷化合物不分解的条件下经加热仅仅选择性除去溶剂，所以能够防止硅膜中残留溶剂，得到质量更优良的

硅膜。

硅烷化合物溶液用溶剂的具体实例，除正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氢萘、十二氢萘、三十碳烷等烃系溶剂之外，还可以举出二丙基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、对二噁烷等醚系溶剂，以及亚丙基碳酸酯、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷等极性溶剂。从硅烷化合物的溶解性和该溶剂的稳定性来看，这些溶剂中优选烃系溶剂和醚系溶剂，更优选的溶剂可以举出烃系溶剂。这些溶剂可以单独使用或者以两种以上的混合物形式使用。

而且在照射上述的紫外线之前，可以在上述硅烷化合物溶液中添加含有周期表第3A族的物质或含有周期表第5A族的物质（掺杂源）。在形成硅膜的情况下，在上述硅烷化合物溶液中混入这种掺杂源后照射UV这一工艺方法，是已有方法中所未见过的新颖工艺方法。如果采用这种工艺方法，经UV照射，能够引起在分子水平上的掺杂物与高级硅烷化合物的结合，通过在基板上涂布该溶液、热处理和/或光处理，能够形成性能优良的以n型和p型掺杂的硅膜。当然，用这种方法形成的掺杂硅膜，经热处理等步骤，能够进一步使特性提高。特别是在基板上涂布由含有这种物质的硅烷化合物溶液形成的高级硅烷组合物后，通过后述的热处理和/或光处理能够使这种物质（掺杂物）活化。

而且添加的掺杂源的浓度，可以根据最终所需的硅膜中含有的掺杂物的浓度决定，既可以用照射UV后用溶剂稀释的方法来调节浓度，也可以采用与未添加掺杂源但照射UV的高级硅烷组合物相混合的方法。

作为这种含有周期表第3A族的物质或含有周期表第5A族的物质（掺杂物），是含有磷、硼、砷等元素的物质，可以具体举出特开2000-31066号公报中列举的那些物质。

利用对上述硅烷化合物溶液照射UV的方法光聚合而形成的高级硅烷组合物的浓度，在形成硅膜的情况下，从防止在基板上涂布时高级硅烷

化合物的析出不均而得到均一涂膜的观点出发，优选1~80重量%，可以根据所需的硅膜厚度加以适当制备。

本发明的高级硅烷组合物，是由含高级硅烷化合物和溶剂的溶液形成的，此外必要时还可以添加其他添加物。

此外，作为掺杂源还可以在本发明的高级硅烷组合物中添加含有周期表第3A族元素的物质或含有周期表第5A族元素的物质。通过适当选择添加这种物质，能够形成导入了所需掺杂物的所需的n型和p型的硅膜。使用掺杂了这种物质的高级硅烷组合物来形成硅膜的工艺方法中，由于高级硅烷化合物沸点高而难挥发，其结果还能抑制掺杂源的挥发，因此与已有方法相比，能够以更高效率在硅膜中导入掺杂物。此外如上所述，在UV照射前在上述硅烷化合物溶液中添加这种物质形成高级硅烷化合物的场合下，不必在此阶段（UV照射后）添加。作为这种含有周期表第3A族元素的物质和含有周期表第5A族元素的物质，与上述的UV照射前作为向上述硅烷化合物中添加的物质所列举的那些相同。而且在基板上涂布这种高级硅烷组合物后，经过热处理和/或光处理能够使这种物质（掺杂物）活化。

此外本发明的高级硅烷组合物，必要时还可以在无损于其目的功能的范围内添加微量的含氟系、硅酮系、非离子系等表面张力调节剂。这些表面张力调节剂，起着优化溶液在涂布对象物体上的湿润性，改善涂膜的均匀性，防止涂膜产生小凸起和出现橘皮现象等的作用。

本发明的高级硅烷组合物的粘度，通常处于1~100mPa·s范围内，可以根据涂布装置和目的涂膜厚度适当选择。一旦超过100mPa·s，就很难得到均一的涂膜。

本发明的高级硅烷化合物，特别适用于用于集成电路、薄膜晶体管、光电转换装置和感光体等用途的硅膜的形成。

（硅膜的形成方法）

以下详细说明本发明硅膜的形成方法。

本发明硅膜的形成方法，以在基板上涂布上述的高级硅烷组合物为特征，除该点以外，可以采用与使用通常溶液而形成硅膜的方法同样的

方法。在本发明的硅膜形成方法中，优选包括在基板上涂布上述高级硅烷组合物后，进行热处理和/或光处理的工序。而且使用含有溶剂的组合物作为上述高级硅烷组合物，在基板上涂布后，进行上述的热处理和/或光处理工序之前，也可以包括仅将该溶剂选择性除去的工序。

本发明硅膜的形成方法，不像一般进行的CVD法那样供给气体，而是在基板上涂布上述的高级硅烷组合物后，将溶剂干燥形成高级硅烷化合物膜，并利用热分解和/或光分解将这种膜转变成硅膜的，或者经热分解和/或光分解后再经激光处理将这种膜转变成多晶硅膜的方法。此外不是在真空系统中离子注入被硼原子或磷原子改性的硅膜，而是形成p型或n型硅膜。

作为高级硅烷组合物的涂布方法，可以采用旋涂法、辊涂法、帘涂法、浸涂法、喷涂法、液滴喷出法等方法。涂布一般在室温以上温度下进行。在室温以下温度下涂布时，往往析出一部分溶解度低的高级硅烷化合物。本发明中的硅烷化合物、高级硅烷化合物、高级硅烷组合物。因与水、氧进行反应而改性，所以一系列工序优选处于水和氧不存在的状态下。因此，一系列工序中的气氛，优选在氮气、氦气、氩气等惰性气体中进行。此外必要时优选使用混入氢等还原性气体的环境。而且溶剂或添加物等也应当使用除去水或氧的。

此外本发明中所说的液滴喷出法，是一种通过向所需区域喷出液滴而形成含有被喷出物的所需图案的方法，也叫作喷射法。但是这种场合下，要喷出的液滴不是印刷用的所谓油墨，而是含有构成器件的材料物质的液体，这种材料物质中含有例如能起构成器件的导电物质作用或绝缘物质作用的物质。此外所谓液滴喷出并不限于喷出时形成喷雾的，而且还包括以一滴一滴连续喷出液滴的情况。

采用旋涂法的场合下，旋涂器的转数虽然取决于要形成的薄膜的厚度和涂布液的组成，但是一般可以采用100~5000转/分钟，优选300~3000转/分钟。

本发明的硅膜形成方法中，涂布高级硅烷组合物后进行热处理以除去溶剂。加热温度因所使用的溶剂种类和沸点(蒸气压)而异，通常为100~

200℃。关于气氛与上述涂布工序相同，优选在氮气、氦气、氩气等惰性气体中进行。此时通过使整个系统处于减压下，而在较低温度下除去溶剂。这样能够减小基板的热劣化。

本发明的硅膜的形成方法，由于把除去溶剂的基板上的高级硅烷化合物经过热处理和/或光处理而变成硅膜，所以利用本发明的形成方法得到的硅膜处于无定形态或多晶状态，在热处理的场合下当达到的温度为550℃以下和以上时，一般可以分别得到无定形态和多晶状态的硅膜。要得到无定形态硅膜的场合下，可以优选采用温度为300~550℃，更优选采用350~500℃。当达到温度低于300℃的场合下，高级硅烷的热解进行得不充分，往往不能形成足够厚度的硅膜。

本发明中进行热处理时的气氛气体，优选氮气、氦气、氩气等惰性气体或者混入氢气等还原性气体的混合气体。要得到多晶硅膜的场合下，通过对上述得到的无定形硅膜照射激光光线能够转变成多晶硅膜。

另一方面，作为进行光处理时使用的光源，除低压或高压水银灯、氙灯或氩、氦、氖等稀有气体的放电光源之外，还可以举出YAG激光器、氩激光器、二氧化碳激光器、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等激元激光器等。这些光源，一般可以采用10~5000瓦输出功率的，但是通常100~1000瓦的光源就足够了。这些光源的波长，只要是高级硅烷化合物多少吸收一些的就无特别限制，通常为170~600nm。而且从转变为多晶硅膜的效率来看，特别优选使用激光光线。这些光处理时的温度，通常为室温~1500℃，可以根据所得到的硅膜的半导体特性适当选择。

对于本发明的硅膜的形成方法中使用的基板，并无特别限制，除通常的石英、硼硅酸玻璃、钠玻璃之外，还可以使用ITO等透明电极、金、银、铜、镍、钛、铝、钨等金属基板，以及表面上有这些金属的玻璃、塑料基板等。

利用本发明的硅膜形成方法得到的硅膜，可以用于集成电路、薄膜晶体管、光电转换器、及感光体等用途之中。

实施例

以下列举下述实施例对本发明作更详细说明，但是本发明并无受这些实施例的丝毫限制。

以下的实施例均是在氧浓度为1ppm以下的氮气气氛下进行的。

(实施例1~5)

将3克环己硅烷溶解在10毫升苯中，制成溶液。将此溶液置于20毫升玻璃烧杯中，边搅拌边以 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 能量密度照射308nm波长UV达5分钟后，用0.5微米过滤器过滤，得到了高级硅烷组合物。以这种高级硅烷组合物作涂布液，用旋涂法在1000转/分钟下在石英基板涂布。然后将涂布了这种高级硅烷组合物的基板，按照表1所示地改变条件进行烧成，从而在石英基板上形成了茶褐色的无定形硅膜。得到的无定形硅膜的ESCA测定（表面组成）结果和RAMAN分光法测定结果（结晶化率）一并示于表1之中。

表1

	烧成条件	硅 (%)	氧 (%)	碳 (%)	结晶化率 (%)
实施例1	在100℃30分钟→在350℃10分钟	87	12	0	5
实施例2	在100℃30分钟→在50℃10分钟	98	2	0	20
实施例3	在350℃10分钟	83	12	5	4
实施例4	在500℃10分钟	93	2	5	15
实施例5	以50℃/分钟升温至500℃	96	2	2	10

在实施例1和实施例2中首先在100℃加热，除去溶剂苯后，分别在350℃和500℃烧成，使高级硅烷化合物转变成无定形硅膜。因在350℃下烧成不充分，所以烧成后一部分硅膜被氧化，但是在500℃下进行烧成的实施例2中能够形成几乎不含氧的优质硅膜。

而且在实施例3和实施例4中，由于没有经历实施例1和实施例2那样的溶剂除去工序，所以在硅膜中残留有溶剂苯的碳原子。

此外在实施例5中以50℃/秒速度从室温进行了升温。10分钟后达到500℃的时刻停止加热，制成硅膜。因升温速度快，所以溶剂没能完全除去而在硅膜之中残留碳，但是可用10分钟的短时间除去溶剂并对高级硅烷

化合物进行烧成，得到了含硅96%以上的优质硅膜。

在氩气气氛中，以300mJ/cm²能量密度对在实施例2中得到的无定形硅膜照射308nm波长的激光光线。经RAMAN分光法测定的结果，得到了结晶化率为90%的多晶硅膜。

在含有3%氢的氩气气氛中，于800℃下对实施例2得到的无定形硅膜进行10小时热处理，再经RAMAN分光法进行测定后，上述无定形硅膜转变成结晶化率为95%的多晶硅膜。

(实施例6~11)

将5克环戊硅烷溶解在20毫升二甲苯中制成溶液。将此溶液置于50毫升玻璃烧杯中，边搅拌边按照表2所示改变照射条件照射UV。用0.5微米过滤器进行过滤除去不溶成分，得到了高级硅烷组合物。以这种高级硅烷组合物作涂布液，用旋涂法在1500转/分钟下在无碱玻璃基板上涂布。将涂布了这种高级硅烷组合物的基板减压至5Torr,同时在120℃加热30分钟，而除去溶剂二甲苯，然后在50℃下进行10分钟烧成，从而在石英基板上形成了茶褐色的无定形硅膜。

表2分别示出使用的UV波长、照射时间、照射量、ESCA测定结果(表面组成)和用偏振光分析测定法测定的膜压测定结果。

表2

	UV照射条件	硅 (%)	氧 (%)	碳 (%)	膜 厚 (nm)
实施例6	436nm、10分钟: 20mW/cm ²	98	2	0	180
实施例7	436nm、20分钟: 20mW/cm ²	98	2	0	240
实施例8	254nm、10分钟: 15mW/cm ²	98	2	0	260
实施例9	254nm、20分钟: 15mW/cm ²	98	2	0	310
实施例10	172nm、10分钟: 10mW/cm ²	87	1	12	360
实施例11	172nm、20分钟: 10mW/cm ²	84	1	15	540

实施例6~实施例11的结果说明，随UV的照射能量和照射时间的不同，膜厚发生变化，所以通过对这些的最佳控制，可以得到任意厚度的无定形硅膜。而且在实施例10和实施例11中查明，经波长为172nm的UV照射，溶剂二甲苯中的甲基因光照而游离，进入无定形硅膜之中。

(实施例12)

对按照与上述实施例9同样的方法制备的高级硅烷组合物的粘度测定的结果，为70mPa·s。由于用液滴喷出法难于将其直接涂布，所以用100毫升己烷稀释10毫升此溶液，用0.2微米的过滤器过滤没有溶解的长链高级硅烷化合物，制成新的高级硅烷组合物。此溶液的粘度为3mPa·s。采用液滴喷出法在事先经254nm、10mW的UV照射使之亲液化的石英基板上全面涂布此溶液，然后与实施例9同样进行烧成，能够得到厚度为120nm的均一无定形硅膜。

(实施例13)

在10Torr减压下将利用与上述实施例9同样方法制备的10毫升高级硅烷组合物加热至80℃，将此高级硅烷组合物浓缩至5毫升。用0.2微米的过滤器过滤未溶解的长链高级硅烷化合物后，与实施例9同样进行旋涂和烧成，得到的硅膜厚度为500nm。

(实施例14~17)

将5克螺[4,4]壬硅烷溶解在20毫升环己烷中制成溶液。将此溶液置于20毫升石英烧杯中，边搅拌边以20mW/cm²的能量密度照射波长254nm的UV达10分钟。在此溶液中分别加入作为掺杂源的、表3所示的添加物50毫克后，用0.5微米过滤器过滤除去不溶成分，得到了高级硅烷组合物。以这种高级硅烷组合物作涂布液，用旋涂法在1000转/分钟下在事先用光刻法形成电极的玻璃基板涂布。将涂布了这种高级硅烷组合物的基板，在150℃下加热30分钟除去溶剂后，一边照射波长172nm、50mW/cm²的UV，一边在400℃下烧成10分钟，可以得到掺杂硅膜。它们的传导率测定结果示于表3之中，无需采用真空过程就能容易地得到高粘度地进行掺杂的优质掺杂硅膜。

表3

	添加物	传导率 (S/cm)
实施例14	B ₅ H ₉	6.8*10 ⁻⁵
实施例15	B ₁₀ H ₁₄	3.0*10 ⁻⁴
实施例16	P (黄磷)	8.7*10 ⁻⁴
实施例17	PH ₃	4.3*10 ⁻³

(实施例18~21)

将10克甲硅烷基环己硅烷溶解在30毫升苯中制成溶液。分别向此溶液中添加表4所示的添加物500毫克使之溶解在苯中。将此溶液置于100毫升烧杯中，边搅拌边以 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 能量密度照射波长为254nm的UV30分钟，而进行硅烷化合物的聚合的同时使添加物与高级硅烷化合物结合。然后用0.5微米过滤器进行过滤除去不溶成分，得到了含有添加物的高级硅烷组合物。以这种高级硅烷组合物作涂布液，用旋涂法在2000转/分钟下在事先形成电极的玻璃基板上涂布。将涂布了这种高级硅烷组合物的基板，在 110°C 下加热20分钟除去溶剂后，在 400°C 下烧成10分钟，可以得到掺杂硅膜。它们的传导率测定结果示于表4之中，与实施例14~17同样无需采用真空过程就能得到高浓度地进行掺杂的优质掺杂硅膜。

表4

	添加物	传导率 (S/cm)
实施例18	B_5H_9	2.8×10^{-4}
实施例19	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	7.8×10^{-4}
实施例20	P (黄磷)	1.5×10^{-3}
实施例21	PH_3	7.2×10^{-3}

(实施例22)

以 $360\text{mW}/\text{cm}^2$ 的能量密度对上述实施例20制成的掺杂硅膜照射波长为308nm的激光，使之转变成多晶硅膜。RAMAN分光法测定的结果说明100%变成多晶硅膜，传导率提高到 $2.6 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。

本发明的高级硅烷组合物由于含有分子量更大的高级硅烷化合物，所以从在基板上涂布时的湿润性、沸点和安全性的观点来看，能够特别容易形成优质硅膜。而且按照本发明的硅膜形成方法，能够得到优良的硅膜。

