



(21)申請案號：104136169

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C07C211/54 (2006.01)

C07B63/04 (2006.01)

C07F7/21 (2006.01)

C07F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2014/11/04

日本

2014-224512

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：後藤裕一 GOTO, YUICHI (JP)；遠藤雅久 ENDO, MASAHISA (JP)；孫軍 SON, GUN (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

矽烷之聚合抑制劑

POLYMERIZATION INHIBITOR FOR SILANE

(57)摘要

本發明之課題為，提供一種矽烷之聚合抑制劑，其係即使因蒸餾而加熱亦不形成聚合物而能以環狀矽烷單體之狀態存在，故添加於加熱蒸餾時可使該矽烷高純度化。使用聚合抑制劑獲得純度高之環狀矽烷，尤其是高純度之環五矽烷，將含有使該環狀矽烷聚合而得之聚矽烷之組成物作為塗佈型聚矽烷組成物塗佈於基板並燒成後，提供一種導電性高且良好之矽薄膜。本發明之解決手段為，一種聚合抑制劑，其係矽烷之聚合抑制劑包含 2 級或 3 級之芳香族胺。前述矽烷為環狀矽烷。前述矽烷為環五矽烷。前述芳香族胺為 2 級芳香族胺。前述芳香族基為苯基或萘基。對於前述矽烷 1 莫耳，以 0.01~10 莫耳%之比例含有聚合抑制劑。前述芳香族胺之沸點為 196°C 以上。

201634440

發明摘要

※申請案號：104136169

C07C 211/54 (2006.01)

※申請日：104 年 11 月 03 日

※IPC 分類：

C07B 63/04 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

C07F 7/20 (2006.01)

矽烷之聚合抑制劑

Polymerization inhibitor for silane

【中文】

本發明之課題為，提供一種矽烷之聚合抑制劑，其係即使因蒸餾而加熱亦不形成聚合物而能以環狀矽烷單體之狀態存在，故添加於加熱蒸餾時可使該矽烷高純度化。使用聚合抑制劑獲得純度高之環狀矽烷，尤其是高純度之環五矽烷，將含有使該環狀矽烷聚合而得之聚矽烷之組成物作為塗佈型聚矽烷組成物塗佈於基板並燒成後，提供一種導電性高且良好之矽薄膜。

本發明之解決手段為，一種聚合抑制劑，其係矽烷之聚合抑制劑包含 2 級或 3 級之芳香族胺。前述矽烷為環狀矽烷。前述矽烷為環五矽烷。前述芳香族胺為 2 級芳香族胺。前述芳香族基為苯基或萘基。對於前述矽烷 1 莫耳，以 0.01~10 莫耳%之比例含有聚合抑制劑。前述芳香族胺之沸點為 196℃ 以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

矽烷之聚合抑制劑

Polymerization inhibitor for silane

【技術領域】

[0001] 本發明係有關環狀矽烷及其製造方法。係關於積體電路、薄膜電晶體等之用途中所應用之矽烷聚合物。

【先前技術】

[0002] 矽半導體作為薄膜電晶體 (TFT) 或太陽電池之材料自古以來已進行檢討。

積體電路或薄膜電晶體中所應用之矽薄膜之圖案形成一般係藉由 CVD 法等之真空製程形成矽膜而進行。此種裝置由於係使用有真空製程故必須為大的裝置，或由於原料為氣體故亦有難以處理等問題。

為了解決該等問題而有將溶解於有機溶劑之矽烷聚合物塗佈於基板上，燒成後，藉由脫氫而形成矽膜之方法。

[0003] 已記載有調整含有環五矽烷之溶液組成物，對該溶液組成物照射紫外線後，使該塗膜加熱而形成矽膜之方法 (參考專利文獻 1)。

已記載一種矽烷聚合物之製造方法，其特徵係對具有

光聚合性之矽烷化合物照射波長 405nm 之光線而生成以凝膠滲透層析儀測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 800~5000 之矽烷聚合物（參考專利文獻 2）。

已揭示一種半導體薄膜形成用矽烷組成物，其特徵為含有對環五矽烷照射波長 170~600nm 之波長的光而合成之固體狀聚矽烷化合物、（B）環五矽烷、及（C）自硼化合物、砷化合物、磷化合物、銻化合物選出之至少一種化合物，且使固體狀聚矽烷化合物溶解而成，聚矽烷化合物對於（B）環五矽烷之比例為 0.1~100 重量%（參考專利文獻 3）。

已揭示作為環五矽烷之開環聚合用自由基起始劑使用之矽烷基環五矽烷（參考專利文獻 4）。

已揭示一種組成物，其係含有氫與矽及/或鍺而成之具有 450 至 2300 之分子量之寡聚矽烷或聚矽烷之組成物，且將組成物塗佈印刷而形成寡聚矽烷膜或聚矽烷膜，其次硬化後形成具有 0.1 原子%以下之碳含量之非晶質之氫化半導體膜（參考專利文獻 5）。而且記載有使用由第 7~12 族過渡金屬元素或其基材固著衍生物而成之不均一系觸媒合成聚矽烷。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0004]

[專利文獻 1] 日本特開 2001-262058 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2005-22964 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2003-124486 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2001-253706 號公報

[專利文獻 5] 日本特表 2010-506001 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0005] 欲獲得高純度之環狀矽烷，尤其是高純度之環五矽烷時，於最後階段藉由蒸餾進行純化。然而，環五矽烷等之反應性高的環狀矽烷有因加熱而於純化前開始聚合之情況。

本發明之目的係提供即使因蒸餾而加熱，亦不會形成聚合物而使環狀矽烷以單體狀態存在之於加熱蒸餾時所添加之聚合抑制劑。

〔用以解決課題之手段〕

[0006] 本發明之第一觀點係一種矽烷之聚合抑制劑，其包含 2 級或 3 級之芳香族胺。

第二觀點係如第一觀點之聚合抑制劑，其中前述矽烷為環狀矽烷。

第三觀點係如第一觀點之聚合抑制劑，其中前述矽烷為環五矽烷。

第四觀點係如第一觀點至第三觀點中任一者之聚合抑制劑，其中前述芳香族胺為 2 級芳香族胺。

第五觀點係如第一觀點至第三觀點中任一者之聚合抑

制劑，其中前述芳香族胺之芳香族基為苯基或萘基。

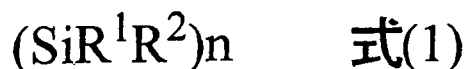
第六觀點係如第一觀點至第五觀點中任一者之聚合抑制劑，其中對於前述矽烷 1 莫耳，以 0.01~10 莫耳%之比例含有聚合抑制劑。

第七觀點係如第一觀點至第六觀點中任一者之聚合抑制劑，其中前述芳香族胺之沸點為 196°C 以上。

第八觀點係一種使用聚合抑制劑之矽烷純化方法，其包含下述 (A) 步驟、(B) 步驟及 (C) 步驟：

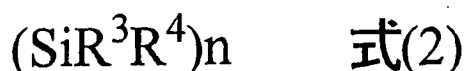
(A) 步驟：使以式 (1)：

【化1】



(式 (1) 中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、碳原子數 1~6 之烷基、或可經取代之苯基（惟 R^1 及 R^2 不同時為氫原子）， n 表示 4 至 6 之整數）表示之 Si 相連形成環之環狀矽烷，在鹵化鋁存在下，於環己烷中與鹵化氫反應，獲得含有以式 (2) 表示之環狀矽烷之溶液之步驟：

【化2】



(式 (2) 中， R^3 及 R^4 分別表示鹵原子， n 表示 4 至 6 之整數)，

(B) 步驟：將式 (2) 表示之環狀矽烷溶解於有機溶劑中，以氫或氫化鋰鋁使式 (2) 表示之環狀矽烷還原，獲得以式 (3) 表示之環狀矽烷之步驟，

【化3】



(式(3)中， n 表示4至6之整數)，

(C)步驟：於以式(3)表示之環狀矽烷中添加如第一觀點至第七觀點中任一者之聚合抑制劑，進而進行蒸餾，生成以式(3)表示之環狀矽烷之步驟。

第九觀點係如第八觀點之矽烷純化方法，其中上述(A)步驟中，於獲得含有以式(2)表示之環狀矽烷之溶液後，進一步包含進行蒸餾而生成以式(2)表示之環狀矽烷之步驟。

第十觀點係一種保存矽烷之方法，係於含有矽烷之有機溶劑中，添加如第一觀點至第七觀點中任一者之聚合抑制劑。

〔發明效果〕

[0007] 藉由本發明，為了獲得高純度環狀矽烷，尤其是高純度環五矽烷，而於最終階段進行之蒸餾步驟中，提供於加熱蒸餾時添加之有用聚合抑制劑。亦即，藉由添加本發明之聚合抑制劑，即使因加熱蒸餾，亦不形成矽烷之聚合物，而可使環狀矽烷可以單體狀態存在。

又，本發明中藉由使用包含2級或3級之芳香族胺之聚合抑制劑作為反應性高的矽烷之蒸餾時所用之聚合抑制劑，而可抑制該矽烷之不需要之聚合，作為安定之單體而獲得經純化之矽烷。

再者又，本發明中之上述聚合抑制劑亦可利用作為保存時之聚合抑制劑。亦即，於有機溶劑中之該矽烷單體溶液中，藉由預先添加上述聚合抑制劑而抑制矽烷單體之聚合，而可安定地保存。

【實施方式】

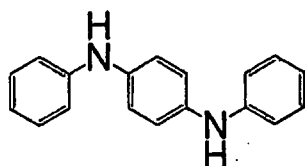
[0008] 本發明係關於包含 2 級或 3 級芳香族胺之矽烷的聚合抑制劑。作為該矽烷可利用直鏈狀、分支狀、環狀或該等之混合物。尤其反應性高的環狀矽烷較佳，環狀矽烷之個數舉例為 4 至 6 個矽烷。例如舉例為環四矽烷、環五矽烷、環六矽烷，其中可較好地使用環五矽烷。

[0009] 2 級或 3 級之芳香族胺，2 級之芳香族胺聚合抑制作用更高而較好。2 級芳香族胺係兩個芳香族基與一個氮原子直接鍵結於氮原子，3 級芳香族胺係三個芳香族基直接鍵結於氮原子。

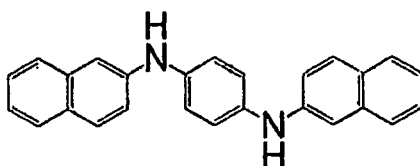
[0010] 芳香族基係碳原子數 6~40。舉例為例如苯基、萘基、蒽基、聯苯基等，尤佳為苯基、萘基。

[0011] 本發明中所用之聚合抑制劑可例示如下。

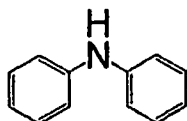
【化4】



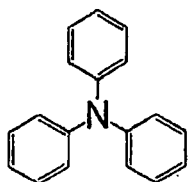
式(1-1)



式(1-2)



式(1-3)



式(1-4)

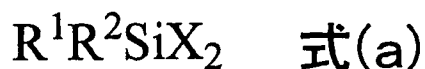
上述式(1-1)之N,N'-二苯基-1,4-二苯基二胺沸點為220~225℃，上述式(1-2)之N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺沸點為608℃，上述式(1-3)之二苯基胺沸點為302℃，上述式(1-4)之三苯基胺沸點為365℃。

[0012] 聚合抑制劑之添加量相對於1莫耳矽烷，可以0.01~10莫耳%、或0.01~5莫耳%、或0.01~1莫耳%之比例含有。矽烷為種種矽烷之混合物時，亦可將該矽烷之總質量作為環五矽烷，換算為環五矽烷之莫耳數，以上述比例添加聚合抑制劑。

[0013] 又，合成成為對象之環五矽烷時之作為原料

之以式（1）表示之環狀矽烷可使用市售品。合成時，將以式（a）表示之矽烷於有機溶劑中在鹼金屬存在下反應，可獲得以上述式（1）表示之環狀矽烷：

【化5】



（式（a）中， R^1 及 R^2 分別表示氫原子、碳原子數 1~6 之烷基或可經取代之苯基，X 表示鹵原子）。

[0014] 此處碳原子數 1~6 之烷基舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、正戊基等。可經取代之苯基中之取代基舉例為例如上述之烷基。鹵原子舉例為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較好使用氯原子。鹼金屬為鋰、鈉、鉀等之鹼金屬。將鹼金屬分散於四氫呋喃等之有機溶劑中，進而添加式（a）表示之矽烷時，生成以式（1）表示之環狀矽烷。此時使用之鹼金屬為以式（a）表示之矽烷之 1.5~3 倍莫耳左右。該反應係在室溫下進行，所得生成物藉由再結晶等純化。

[0015] 以上述式（a）表示之矽烷舉例為例如二苯基二氯矽烷、二苯基二溴矽烷、二苯基二碘矽烷、二（氯化苯基）二氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二溴矽烷等。

[0016] 且本發明係關於使用上述聚合抑制劑之矽烷純化方法。該矽烷之純化方法為例如包含下述（A）步驟、（B）步驟及（C）步驟者。

[0017] 關於 (A) 步驟中使用之以式 (1) 表示之環狀矽烷，作為其碳數 1~6 之烷基上以及可經取代之苯基上之取代基可舉例為上述例。式 (1) 中， n 為 4~6 之整數。較好僅使用 $n=5$ 之環狀矽烷，或使用以 $n=5$ 之環狀矽烷為主成分之環狀矽烷。 $n=5$ 之環狀矽烷，且 R^1 及 R^2 為苯基之環狀矽烷為十苯基環五矽烷，可較好地使用作為原料。而且，該環狀矽烷亦可包含 $n=4$ 、 $n=6$ 之環狀矽烷。

[0018] (A) 步驟係使以式 (1) 表示之 Si 相連形成環之環狀矽烷與鹵素或鹵化氫反應，獲得含有以式 (2) 表示之環狀矽烷之溶液的步驟。且，獲得含有以式 (2) 表示之環狀矽烷之溶液後，進而可包含進行蒸餾而生成以式 (2) 表示之環狀矽烷之步驟。(A) 步驟中之蒸餾係在 40~80 °C 之溫度，0~30Torr (例如 1~30Torr，或 5~30Torr) 之減壓度下，進行 2~24 小時。

[0019] 此時，係可於有機溶劑 (例如環己烷、己烷、庚烷、甲苯、苯) 中，以鹵化鋁 (例如氯化鋁、溴化鋁) 為觸媒進行反應。鹵化氫 (例如氯化氫) 對於環狀矽烷必須為 $2n$ 莫耳以上，例如可為 $2.5n$ 莫耳~ $3.5n$ 莫耳，且亦可過量添加。觸媒相對於環狀矽烷 1 莫耳，可以 0.01 莫耳~2 莫耳之比例添加。(A) 步驟中，使用氯化氫時，獲得以式 (2) (式中， R^3 及 R^4 為氯原子) 表示之環狀矽烷。

[0020] (B) 步驟係將以式 (2) 表示之環狀矽烷以氫或氫化鋰鋁還原而獲得以式 (3) 表示之環狀矽烷之步

驟。

[0021] 具體而言，(B)步驟係將以式(2)表示之化合物溶解於有機溶劑(例如環己烷、己烷、庚烷、甲苯、苯)中，緩慢添加溶解於醚(例如二乙醚、四氫呋喃、環戊基甲基醚)中之氫化鋰鋁，將以式(2)表示之環狀矽烷還原而轉換為以式(3)表示之環狀矽烷之步驟。此時添加之氫化鋰鋁對於以式(2)表示之環狀矽烷1莫耳，可以2~3莫耳之比例添加。

[0022] 式(3)中， n 為4~6之整數。較好所得之所有矽烷中， n 為5之環五矽烷係以80莫耳%以上，例如80~100莫耳%、90~100莫耳%之比例含有。尤其較好為純度高的環五矽烷(100莫耳%)。

[0023] (C)步驟係於以式(3)表示之環狀矽烷中添加聚合抑制劑，進而進行蒸餾，生成以式(3)表示之環狀矽烷之步驟。(C)步驟中之蒸餾係在20~70℃之溫度，1~50Torr(例如1~35Torr，或2~50Torr)之減壓度下，進行4~6小時。

[0024] 本發明中，在矽烷之最終階段之蒸餾時使用聚合抑制劑。作為其方法，可使用於溶解有所合成之矽烷的溶劑中添加聚合抑制劑，並蒸餾矽烷之方法。

於該方法，為了提高矽烷純度而進行蒸餾，作為此時添加之聚合抑制劑，較好為沸點比矽烷沸點高者。尤其作為矽烷可較好地使用環五矽烷時，聚合抑制劑之沸點較好高於環五矽烷之沸點(195℃)，例如沸點為196℃以

上、或 200℃ 以上，例如可使用沸點 700℃ 以下之範圍之芳香族胺。

[0025] 過去以來，一般對於環狀矽烷尤其是環五矽烷之單體要求高純度之品質。此種情況下，以往係將高純度之矽烷聚合作為聚矽烷塗佈於基板上，形成均一塗膜。該塗膜中之矽烷單體藉由適當加熱而切斷 Si-H 鍵，生成含有 Si-Si 鍵之聚矽烷。

[0026] 此種矽烷單體中，於高純度化之前，較好以可進行蒸餾等之單體狀態存在。因此，環狀矽烷尤其是環五矽烷之合成中，為了高純度化，在合成之最終階段進行蒸餾。該蒸餾係於減壓下施加溫度進行，但環五矽烷等之環狀矽烷反應性高，於蒸餾時有引起聚合之情況。

[0027] 本發明係藉由使用 2 級或 3 級之芳香族胺作為反應性高之矽烷蒸餾時所用之聚合抑制劑，而可抑制不需要之聚合，獲得安定之矽烷單體之方法。

[0028] 而且，本發明中使經純化之高純度環狀矽烷例如環五矽烷聚合而可獲得聚矽烷例如環五矽烷之聚合物。將該等聚矽烷塗佈於基板上可形成矽被膜。聚合有使用觸媒之方法或使用熱聚合之方法。

[0029] 所得聚矽烷為環五矽烷之聚合物，例如作為 1 質量%~20 質量%之有機溶劑中之溶液而獲得。於例如 13.5 質量%之有機溶劑（環己烷）時亦能獲得透明溶液。

[0030] 所得環五矽烷之聚合物能獲得重量平均分子量為 600 至 3000 左右，重量平均分子量 M_w 與數平均分

子量 M_n 之 M_w/M_n 之比為 1.03 至 1.55 之分子量分佈窄的聚合物。

[0031] 聚合物之收率可以 80~90%之高範圍獲得。

[0032] 再者，本發明係關於矽烷之保存方法亦即藉由於含矽烷之有機溶劑中添加上述聚合抑制劑而保存矽烷之方法。藉由作為保存時之聚合抑制劑之利用，於該矽烷單體之有機溶劑之溶液中可藉由預先添加上述聚合抑制劑而抑制矽烷單體之聚合。

[0033] 且，所得之聚矽烷生成物可藉由減壓去除揮發成分而獲得，可溶解於溶劑中而保存。聚矽烷之溶劑舉例為如正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷、環己烷、環辛烷、二環戊烷、苯、甲苯、二甲苯、均四甲苯、茚、四氫萘、十氫萘、角鯊烷之烴系溶劑；如二丙醚、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、四氫呋喃、四氫吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、雙（2-甲氧基乙基）醚、對-二噁烷之醚系溶劑；進而舉例為碳酸仲丙酯、 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、乙腈、二甲基亞碲等。

上述溶劑中較好使用環辛烷，可成為於環辛烷中含有 5~8 質量%上述聚矽烷之聚矽烷組成物。

[0034] 上述聚系烷可添加含 3B 族元素、5B 族元素之物質作為摻雜劑。作為該等物質舉例為磷、硼等之化合物。可將添加此等摻雜劑之聚矽烷塗佈於基材上，施以加

熱等之處理，形成 n 型、p 型之矽膜。

[0035] 作為矽膜之形成方法，係將上述聚矽烷組成物塗佈於基板上，藉由進行熱處理等之脫氫化而獲得矽膜。塗佈係使用旋轉塗佈、輥塗佈、浸漬塗佈等裝置進行，於塗佈後進行加熱處理。例如旋轉塗佈法係以旋轉器之轉數 500~1000rpm 進行。

[0036] 塗佈步驟較好在惰性氣體環境下進行，例如邊流通氮氣、氬氣、氫氣等氣體邊進行。

[0037] 經塗佈之基板進行加熱處理，作為加熱溫度為 100~425℃，進行 10~20 分鐘之處理。

[0038] 如此所得之矽膜膜厚可為 60~100nm 之範圍。

[0039] 作為上述基板舉例為石英、玻璃、ITO 等之透明電極，金、銀、銅、鎳、鈦、鋁、鎢等之金屬電極，玻璃基板、塑膠基板等。

〔實施例〕

[0040] 重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析儀（GPC）測定（測定機器：HLC-8320GPC（TOSOH（股）公司製），管柱：GPC/SEC（PLgel 3 μ m，300×7.5mm，VARIAN 製），管柱溫度：35℃，偵測器：RI，流量：1.0 ml/min，測定時間：15min，溶離液：環己烷，注入量：10 μ L），樣品濃度 1.0%（環己烷中）。且，將 CPS（Mw150，RT=11.040min）、CPS-二聚物（Mw298，RT=10.525min）、CPS-三聚物（Mw446，RT=9.725min）

作為基準物質製作校正線。又，表示聚合之進行程度之聚合進行度係定義為（初期之 CPS 所示之光譜面積於光譜全體中所佔之%－4 小時後之 CPS 所示之光譜面積於光譜全體中所佔之%）/（初期之 CPS 所示之光譜面積於光譜全體中所佔之%） $\times 100$ 。

惟，CPS 表示環五矽烷。

[0041]

[合成例 1] 十氯環五矽烷之合成

於氮氣環境下，於 2L 反應燒瓶中饋入十苯基環五矽烷（500.0g）與作為溶劑之環己烷（453.7g）。於其中添加氯化鋁 AlCl_3 （14.7g）後，將其以水浴升溫至室溫。於其中以流速（280mL/min）吹入氯化氫 HCl 氣體 8 小時。隨後，重複 10 次之減壓與利用氮氣復壓而去除氯化氫後，以膜過濾器過濾，獲得十氯環五矽烷之環己烷溶液（1099.5g）。

[0042]

[合成例 2] 環五矽烷之合成

將合成例 1 所得之十氯環五矽烷之環己烷溶液（1099.5g）於 20~30℃、2 小時、25Torr 進行溶劑去除，隨後，於 60℃、4 小時、13Torr 藉由進行蒸餾去除環己基苯而獲得十氯環五矽烷（268.56g）。於其中添加環己烷（814.5g）溶解後，以膜過濾器過濾，以環己烷（50g）進行洗淨，獲得高純度十氯環五矽烷之環己烷溶液（1100.6g）。

將其在氬氣環境下饋入 2L 反應燒瓶中，於 0~10℃ 以 2 小時滴加氫化鋰鋁 LiAlH_4 (57.5g) 之二乙醚 (269.6g) 溶液。在室溫攪拌 1 小時後，於 0~10℃ 以 1 小時於反應溶液中滴加離子交換水 (592.7g)。攪拌 10 分鐘並靜置後，去除水層部分。接著，於室溫添加離子交換水 (592.7g)，重複 4 次該水洗操作後，有機層以硫酸鎂 (23.7g) 乾燥 1 小時後，以膜過濾器過濾，進行濃縮，獲得環五矽烷 (71.8g)。

[0043]

[實施例 1] DPPA (N,N'-二苯基-1,4-二苯基二胺) 之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DPPA (N,N'-二苯基-1,4-二苯基二胺) (0.055g，1.0mol%) 存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (3.0g)，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進行度未達 1%。

[0044]

[實施例 2] DNPA (N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺) 之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DNPA (N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺) (0.075g，1.0mol%) 存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (3.0g)，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進行度未達 1%。

[0045]

[實施例 3] DPA（二苯基胺）之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DPA（二苯基胺）（0.034g，1.0mol%）存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷（3.0g），於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀（GPC）分析之結果，聚合進行度為 1.3%。

[0046]

[實施例 4] TPA（三苯基胺）之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 TPA（三苯基胺）（0.050g，1.0mol%）存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷（3.0g），於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀（GPC）分析之結果，聚合進行度為 7.7%。

[0047]

[實施例 5] DNPA'（N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺）之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DNPA（N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺）（0.0125g，0.1mol%）存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷（5.0g），於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀（GPC）分析之結果，聚合進行度未達 1%。

[0048]

[實施例 6] DNPA（N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺）之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DNPA (N,N'-二-2-萘基-1,4-二苯基二胺) (0.0013g , 0.01mol%) 存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (5.0g) ，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進行度為 2% 。

[0049]

[比較例 1] 無聚合抑制劑

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中於無聚合抑制劑存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (3.0g) ，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進行度為 29.1% 。

[0050]

[比較例 2] AN (苯胺) 之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 AN (苯胺) (0.019g , 1.0mol%) 存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (3.0g) ，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進行度為 26.8% 。

[0051]

[比較例 3] DCA (二環己基胺) 之添加

於氬氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 DCA (二環己基胺 , 1.0mol%) (0.037g) 存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷 (3.0g) ，於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析之結果，聚合進

行度為 21.0%。

[0052]

[比較例 4] HQ（氫醌）之添加

於氫氣環境下，於 30mL 反應燒瓶中在作為聚合抑制劑之 HQ（氫醌）（0.022g，1.0mol%）存在下，饋入合成例 2 所得之環五矽烷（3.0g），於 70℃ 進行 4 小時加熱，以凝膠滲透層析儀（GPC）分析之結果，聚合進行度為 20.0%。

[0053] 本發明如上述實施例所示，於使用聚合抑制劑之矽烷之保存方法或純化方法中，矽烷之聚合進行度為 15%以下，較好為 10%以下。

〔產業上之可利用性〕

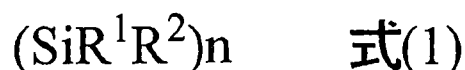
[0054] 使用聚合抑制劑獲得純度高的環狀矽烷，尤其是高純度之環五矽烷，將含有使該環狀矽烷聚合而得之聚矽烷之組成物作為塗佈型聚矽烷組成物塗佈於基板上並燒成後，獲得導電性高且良好之矽薄膜。

申請專利範圍

1. 一種矽烷之聚合抑制劑，其包含 2 級或 3 級之芳香族胺。
2. 如請求項 1 之聚合抑制劑，其中前述矽烷為環狀矽烷。
3. 如請求項 1 之聚合抑制劑，其中前述矽烷為環五矽烷。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚合抑制劑，其中前述芳香族胺為 2 級芳香族胺。
5. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚合抑制劑，其中前述芳香族胺之芳香族基為苯基或萘基。
6. 如請求項 1 至 5 中任一項之聚合抑制劑，其中對於前述矽烷 1 莫耳，以 0.01~10 莫耳%之比例含有聚合抑制劑。
7. 如請求項 1 至 6 中任一項之聚合抑制劑，其中前述芳香族胺之沸點為 196℃ 以上。
8. 一種使用聚合抑制劑之矽烷純化方法，其包含下述 (A) 步驟、(B) 步驟及 (C) 步驟：

(A) 步驟：使以式 (1)：

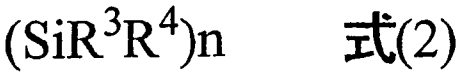
【化 1】



(式 (1) 中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、碳原子數 1~6 之烷基、或可經取代之苯基 (惟 R^1 及 R^2 不同時為氫原子)， n 表示 4 至 6 之整數) 表示之 Si 相連形成環之

環狀矽烷，在鹵化鋁存在下，於環己烷中與鹵化氫反應，獲得含有以式（2）表示之環狀矽烷之溶液之步驟：

【化2】



（式（2）中， R^3 及 R^4 分別表示鹵原子， n 表示 4 至 6 之整數），

（B）步驟：將式（2）表示之環狀矽烷溶解於有機溶劑中，以氫或氫化鋁使式（2）表示之環狀矽烷還原，獲得以式（3）表示之環狀矽烷之步驟，

【化3】



（式（3）中， n 表示 4 至 6 之整數），

（C）步驟：於以式（3）表示之環狀矽烷中添加如請求項 1 至 7 中任一項之聚合抑制劑，進而進行蒸餾，生成以式（3）表示之環狀矽烷之步驟。

9. 如請求項 8 之矽烷純化方法，其中上述（A）步驟中，於獲得含有以式（2）表示之環狀矽烷之溶液後，進一步包含進行蒸餾而生成以式（2）表示之環狀矽烷之步驟。

10. 一種保存矽烷之方法，係於含有矽烷之有機溶劑中，添加如請求項 1 至 7 中任一項之聚合抑制劑。